This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

A propos de ce livre

Ceci est une copie numérique d'un ouvrage conservé depuis des générations dans les rayonnages d'une bibliothèque avant d'être numérisé avec précaution par Google dans le cadre d'un projet visant à permettre aux internautes de découvrir l'ensemble du patrimoine littéraire mondial en ligne.

Ce livre étant relativement ancien, il n'est plus protégé par la loi sur les droits d'auteur et appartient à présent au domaine public. L'expression "appartenir au domaine public" signifie que le livre en question n'a jamais été soumis aux droits d'auteur ou que ses droits légaux sont arrivés à expiration. Les conditions requises pour qu'un livre tombe dans le domaine public peuvent varier d'un pays à l'autre. Les livres libres de droit sont autant de liens avec le passé. Ils sont les témoins de la richesse de notre histoire, de notre patrimoine culturel et de la connaissance humaine et sont trop souvent difficilement accessibles au public.

Les notes de bas de page et autres annotations en marge du texte présentes dans le volume original sont reprises dans ce fichier, comme un souvenir du long chemin parcouru par l'ouvrage depuis la maison d'édition en passant par la bibliothèque pour finalement se retrouver entre vos mains.

Consignes d'utilisation

Google est fier de travailler en partenariat avec des bibliothèques à la numérisation des ouvrages appartenant au domaine public et de les rendre ainsi accessibles à tous. Ces livres sont en effet la propriété de tous et de toutes et nous sommes tout simplement les gardiens de ce patrimoine. Il s'agit toutefois d'un projet coûteux. Par conséquent et en vue de poursuivre la diffusion de ces ressources inépuisables, nous avons pris les dispositions nécessaires afin de prévenir les éventuels abus auxquels pourraient se livrer des sites marchands tiers, notamment en instaurant des contraintes techniques relatives aux requêtes automatisées.

Nous vous demandons également de:

+ *Ne pas utiliser les fichiers à des fins commerciales* Nous avons conçu le programme Google Recherche de Livres à l'usage des particuliers. Nous vous demandons donc d'utiliser uniquement ces fichiers à des fins personnelles. Ils ne sauraient en effet être employés dans un quelconque but commercial.

+ *Ne pas procéder à des requêtes automatisées* N'envoyez aucune requête automatisée quelle qu'elle soit au système Google. Si vous effectuez des recherches concernant les logiciels de traduction, la reconnaissance optique de caractères ou tout autre domaine nécessitant de disposer d'importantes quantités de texte, n'hésitez pas à nous contacter. Nous encourageons pour la réalisation de ce type de travaux l'utilisation des ouvrages et documents appartenant au domaine public et serions heureux de vous être utile.

+ *Ne pas supprimer l'attribution* Le filigrane Google contenu dans chaque fichier est indispensable pour informer les internautes de notre projet et leur permettre d'accéder à davantage de documents par l'intermédiaire du Programme Google Recherche de Livres. Ne le supprimez en aucun cas.

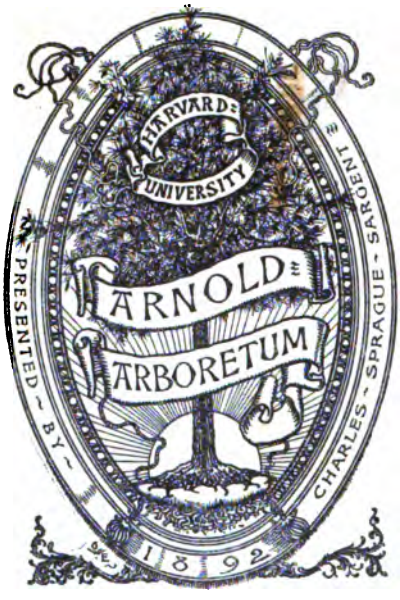
+ *Rester dans la légalité* Quelle que soit l'utilisation que vous comptez faire des fichiers, n'oubliez pas qu'il est de votre responsabilité de veiller à respecter la loi. Si un ouvrage appartient au domaine public américain, n'en déduisez pas pour autant qu'il en va de même dans les autres pays. La durée légale des droits d'auteur d'un livre varie d'un pays à l'autre. Nous ne sommes donc pas en mesure de répertorier les ouvrages dont l'utilisation est autorisée et ceux dont elle ne l'est pas. Ne croyez pas que le simple fait d'afficher un livre sur Google Recherche de Livres signifie que celui-ci peut être utilisé de quelque façon que ce soit dans le monde entier. La condamnation à laquelle vous vous exposeriez en cas de violation des droits d'auteur peut être sévère.

À propos du service Google Recherche de Livres

En favorisant la recherche et l'accès à un nombre croissant de livres disponibles dans de nombreuses langues, dont le français, Google souhaite contribuer à promouvoir la diversité culturelle grâce à Google Recherche de Livres. En effet, le Programme Google Recherche de Livres permet aux internautes de découvrir le patrimoine littéraire mondial, tout en aidant les auteurs et les éditeurs à élargir leur public. Vous pouvez effectuer des recherches en ligne dans le texte intégral de cet ouvrage à l'adresse `http://books.google.com`

TnK
K66

JP.



~~DEPOSITED AT THE HARVARD FOREST~~
1943

RETURNED TO J. P.
MARCH, 1967

TRAITÉ PRATIQUE

DES

EMPLOIS CHIMIQUES DU BOIS

MÊME LIBRAIRIE

C. Schnabel. **Traité de métallurgie générale.** Traduit d'après la deuxième édition allemande par le **Dr L. GAUTIER.** 1 volume grand in-8°, avec 768 figures dans le texte. Relié. . . . . 30 fr.

C. Schnabel. **Traité théorique et pratique de métallurgie.** Traduit de l'allemand par le **Dr L. GAUTIER.**

Tome premier : *Cuivre, plomb, argent, or.* Grand in-8° de 836 pages, avec 586 figures dans le texte. Relié. . . . . 40 fr.

Tome second : *Zinc, cadmium, mercure, bismuth, étain, antimoine, arsenic nickel, cobalt, platine, aluminium.* Grand in-8° de 648 pages, avec 373 figures dans le texte. Relié . . . . . 30 fr.

W. Borchers. **Traité d'électrométallurgie.** *Magnésium, lithium, glucinium, sodium, potassium, calcium, aluminium, cérium, lanthane, didyme, cuivre, argent, or, zinc, cadmium, mercure, étain, plomb, bismuth, antimoine, chrome, manganèse, fer, nickel, cobalt, platine,* etc. Traduit d'après la deuxième édition allemande par le **Dr L. GAUTIER.** 1 volume grand in-8°, avec 198 figures dans le texte. . . . . 25 fr.

V. Ohlmüller. **Guide pratique pour l'analyse de l'eau.** *Analyse chimique, micrographique et bactériologique.* Traduit d'après la deuxième édition allemande par le **Dr L. GAUTIER.** 1 volume in-8°, avec 76 figures dans le texte et une planche. Relié . . . . . 10 fr.

M. Bücheler. **Manuel de distillerie.** *Guide pratique pour l'alcoolisation des grains, des pommes de terre et des matières sucrées.* Traduit de l'allemand et augmenté de nombreuses additions par le **Dr L. GAUTIER.** 1 volume grand in-8° avec 156 figures dans le texte. Relié . . . . . 20 fr.

F. Fischer. **Manuel pour l'essai des combustibles et le contrôle des appareils de chauffage.** Traduit d'après la quatrième édition allemande par le **Dr L. GAUTIER.** 1 volume in-12, avec 54 figures dans le texte. Relié. 6 fr.

V. Hölbling. **Traité de la fabrication des matières de blanchiment.** Traduit de l'allemand par le **Dr L. GAUTIER.** 1 volume grand in-8°, avec 250 figures dans le texte. Relié. . . . . 15 fr.

TRAITÉ PRATIQUE

DES

EMPLOIS CHIMIQUES DU BOIS

Carbonisation du bois en vases clos, Fabrication de l'acide acétique, de l'alcool méthylique, de l'acétone et autres produits dérivés

PAR

M. KLAR

Ingénieur chimiste de la Société F.-H. Meyer, de Hanovre-Hainholz.

TRADUIT DE L'ALLEMAND

PAR

Le Docteur L. GAUTIER

AVEC 59 FIGURES DANS LE TEXTE

PARIS

LIBRAIRIE POLYTECHNIQUE, CH. BÉRANGER, ÉDITEUR

SUCCESSEUR DE BAUDRY ET Cie

15, RUE DES SAINTS-PÈRES, 15

MAISON A LIÉGE, 21, RUE DE LA RÉGENCE

1904

Tous droits réservés.

PRÉFACE

La distillation du bois ou sa carbonisation en vases clos, en vue de l'obtention de l'acide acétique, de l'alcool méthylique, de l'acétone et autres produits, a pris depuis quelques années une importance considérable.

L'industrie des matières colorantes dérivées du goudron de houille et la dénaturation de l'alcool éthylique consomment une énorme quantité d'esprit de bois, tandis que la fabrication des poudres sans fumée exige l'emploi de l'acétone, qui n'était autrefois qu'un produit sans valeur industrielle; la préparation du vinaigre de table, la fabrication des acétates, etc., emploient des quantités considérables d'acide acétique.

De nombreuses autres préparations chimiques, comme la formaldéhyde, le chloroforme et l'iodoforme, la créosote et le gaïacol, ont également pour point de départ les produits résultant de la distillation du bois.

Le goudron de bois et l'essence de térébenthine préparés par distillation des bois résineux sont aussi l'objet d'une importante fabrication dans certaines contrées de l'Europe septentrionale.

Nous basant sur ces considérations, nous avons pensé qu'un ouvrage sur les emplois chimiques du bois, c'est-à-dire sur sa carbonisation en vases clos et le traitement de ses

produits d'après les procédés actuellement en usage serait de nature à rendre quelques services à ceux qui s'intéressent à cette branche d'industrie, et c'est pour ce motif que nous nous sommes décidé à publier une édition française du livre éminemment pratique, qu'un ingénieur allemand, Mr M. Klar, vient de faire paraître sur ce sujet.

Cet ouvrage donne de l'industrie en question une description aussi complète et aussi claire que possible, et les détails techniques qu'il renferme montrent que l'auteur a écrit son œuvre en se basant sur les enseignements d'une longue pratique.

Nous avons fait notre travail en traduisant le texte allemand aussi fidèlement que possible, mais en y ajoutant les instructions relatives à l'essai du méthylène d'après les méthodes prescrites par la régie française, ainsi que quelques autres indications; nous avons, en outre, augmenté le nombre des figures en représentant quelques appareils simplement décrits par l'auteur.

Nous espérons que cet ouvrage sera favorablement accueilli des ingénieurs et des chimistes qui ont à diriger des usines de distillation des bois et des fabriques d'acide acétique, d'alcool méthylique, d'acétone et d'autres produits dérivés.

Dr L. Gautier.

Melle (Deux-Sèvres), juin 1904.

TRAITÉ PRATIQUE

DES

EMPLOIS CHIMIQUES DU BOIS

CHAPITRE PREMIER

HISTORIQUE DE LA DISTILLATION DU BOIS

Développement. — L'origine de la distillation sèche du bois remonte à l'antiquité la plus reculée. Les anciens connaissaient, en effet, la préparation du charbon de bois et savaient aussi recueillir les produits de distillation formés lors de la carbonisation, tels que le goudron de bois liquide et le vinaigre de bois, que les Egyptiens employaient pour embaumer leurs morts, comme le démontrent les relations des anciens écrivains.

Ainsi, Pline, dans son *Historia naturalis*, Lib. XI, *De pice*, dit :

« Pix liquida in Europa ex teda coquitur navalibus muniendis multosque alios ad usus. Lignum ejus concisum furnis, undique igne extra circumdato, fervet. Primus sudor aquæ modo fluit canali, hoc in Syria Cedrium vocatur, cui tanta vis est, ut in Aegypto corpora hominum defunctorum eo perfusa serventur. »

En outre, d'après ce que rapporte Théophraste, dans son *Historia plantarum*, vol. IX, lib. 63, p. 172, les Macédoniens pratiquaient déjà la carbonisation en fosses, afin de préparer du goudron.

Dans tous les cas, la carbonisation du bois en vue de l'obtention de charbon de bois est aussi ancienne que l'usage des métaux, et bien que dans d'autres parties de l'ancien monde la civilisation ne parut que plus tard, il est cependant certain que la carbonisation en fosses ou en meules a été partout pratiquée en même temps que l'exploitation des mines.

Ces méthodes de carbonisation provenant de l'antiquité la plus reculée se sont, dans ce qu'elles ont d'essentiel, conservées jusqu'au temps actuel presque sans changement, et c'est ainsi que nous rencontrons encore aujourd'hui cette méthode grossière de carbonisation dans les pays très riches en bois, comme la Russie, la Scandinavie, la Hongrie, et que même en Allemagne elle est encore fréquemment pratiquée, le plus souvent, comme industrie auxiliaire d'une industrie métallurgique, dans les contrées riches en bois, comme la Westphalie, le Harz, etc.

Mais la préparation du charbon de bois a toujours été le but principal, l'obtention des produits volatils de la distillation n'étant jamais que l'objet secondaire de cette industrie purement forestière.

Tandis qu'autrefois on savait déjà utiliser le goudron de bois, l'emploi industriel des produits de distillation facilement volatils, condensables et incondensables, n'a été réalisé avec succès que de notre temps. Il est tout naturel que, dans un procédé aussi grossier, qu'est la carbonisation en forêt avec ses différentes modifications, l'extraction des produits de distillation volatils, autrefois absolument sans valeur, n'ait pas attiré l'attention, l'obtention du charbon de bois, si employé dans la métallurgie et autrefois regardé comme indispensable pour l'extraction du fer, offrant un profit suffisant.

La chimie, en s'immisçant de plus en plus dans le domaine des recherches chimiques pures, fit connaître la nature des produits de distillation du bois, auxquels jusqu'ici on n'avait prêté aucune attention.

Dès l'année 1658, Glauber reconnut que l'*acide* dit *pyroligneux* était identique à l'acide acétique et il le démontra, malgré l'assertion contraire de Fourcroy et Vauquelin ; les désignations d'*acide pyroligneux*, d'*acide mucique pyrogéné* furent alors définitivement abandonnées ; mais ce n'est qu'en l'année 1812 que Taylor signala la présence dans le vinaigre de bois d'un liquide analogue à l'esprit de vin.

Colin (1819) prit ce produit pour de l'acétone, Döbereiner pour de l'esprit de vin et Reichenbach pour un mélange d'acétone et d'esprit de vin. Enfin, Dumas et Peligot (1835) montrèrent que le

vinaigre de bois contenait au moins trois liquides spiritueux particuliers : l'*esprit de bois*, le *lignone*, étudié par GMELIN, LIEBIG, WEIDMANN et SCHWEIZER, et l'*acétone*, déjà connue antérieurement.

Lorsque les éléments du goudron de bois eurent été déterminés par les belles recherches de REICHENBACH (1835) et que PHILIPPE LEBON D'HUMBERSIN et PETTENKOFER eurent fait connaître la composition des gaz du bois, on commença à donner une plus grande attention aux produits de la distillation du bois, ce qui eut pour conséquence immédiate l'emploi de fours, au lieu de fosses, pour la carbonisation du bois.

Les Anglais ont les premiers préparé du gaz d'éclairage avec le bois. Au Français PHILIPPE LEBON revient cependant l'honneur d'avoir le premier attiré l'attention sur cette source de lumière, de chaleur et de force.

Malgré tout le mérite de LEBON, sa *thermolampe* ne put pas entrer dans la pratique, ce qui doit être attribué, d'une part, à la grande indifférence avec laquelle les Français accueillirent les expériences effectuées par lui sur une grande échelle au Havre et à Paris, et d'autre part, à ce fait, que le gaz préparé par le procédé de LEBON n'offrait qu'un faible pouvoir éclairant. Bien que PETTENKOFER sut faire disparaître cet inconvénient, le gaz au bois ne put cependant pas lutter avec le gaz d'éclairage préparé avec la houille.

Nous voyons donc que le bois, presque jusqu'au milieu du siècle dernier, ne fut carbonisé qu'en vue de la création de sources de chaleur et de lumière. L'obtention de produits chimiques était toujours une chose secondaire, bien que la préparation du vinaigre bon goût avec le vinaigre de bois puisse être reportée au commencement de l'année 1800. Dans tous les cas, le professeur JASMEYER aurait été dès 1824 en possession d'une méthode pour « purifier le vinaigre de bois, de façon qu'il puisse être ingéré tout comme l'autre vinaigre ».

Acide acétique. — La question de savoir si c'est à JASMEYER ou aux frères MOLLERAT que doit être attribué le mérite d'avoir pour la première fois préparé de l'acide acétique avec le vinaigre de

bois ne peut pas être tranchée [1], mais il est certain que dans ce temps, en Allemagne, la distillation sèche du bois, en vue de l'obtention d'acide acétique, n'était pas rémunératrice.

C'est pour cette raison que la première usine de carbonisation érigée en Allemagne en 1819, à Hausach (Bade), ne put pas se maintenir longtemps.

Le secours de la science chimique progressant sans relâche était nécessaire pour créer peu à peu l'industrie actuelle de la carbonisation, et à mesure que la chimie parvenait à dévoiler, par une rapide succession de découvertes, les secrets enfermés dans la houille, en même temps s'ouvraient de larges débouchés pour les produits de la distillation du bois.

Les produits de la distillation de la houille : le coke, le gaz d'éclairage et le goudron, et les produits de la distillation de ce dernier devinrent des concurrents sérieux pour les produits correspondants du bois, mais en même temps s'ouvrirent pour d'autres produits de la distillation du bois, comme l'acide acétique, l'esprit de bois et l'acétone, des débouchés importants, qui de leur côté ne tiraient leur origine que de l'immense développement de la chimie organique, mais surtout de celui de la chimie du goudron de houille et des branches d'industries qui en étaient nées. Car, bien que le coke eût presque généralement remplacé le charbon de bois dans la fabrication du fer au haut fourneau, que le fulmi-coton se fût à peu près complètement substitué au charbon dans la préparation de la poudre de guerre, et que les produits de la distillation du bois aient été entièrement supplantés par ceux de la distillation de la houille, du lignite et du pétrole, l'essor inattendu de l'industrie des couleurs de goudron de houille et de l'art de la teinture en connexion intime avec cette industrie, les résultats merveilleux obtenus par la chimie synthétique pure dans le domaine des médicaments artificiels, la fabrication du celluloïde et celle de la poudre sans fumée amenèrent un accroissement considérable de la consommation de l'acide acétique, ainsi que des sels et autres dérivés de cet acide

[1] [Suivant C. Vincent (Carbonisation des bois en vases clos), ce sont les frères Mollerat qui réalisèrent pour la première fois la fabrication de l'acide acétique avec le vinaigre de bois par des procédés qui furent d'abord perfectionnés par Kestner.]

(acétone, éther acétique, acétate d'amyle), et lorsqu'en 1870 on parvint, à la suite des travaux de Lowitz et par l'emploi des appareils à colonnes, à préparer avec le vinaigre de bois, en partant du sel de chaux, de l'acide acétique chimiquement pur, à un prix pas trop élevé et à tous degrés de concentration, rien ne s'opposa plus à l'emploi de cet acide chimiquement pur pour la préparation du vinaigre de table, et c'est ainsi que nous voyons actuellement notre industrie indigène de l'acide acétique dominer tous les marchés du monde.

Esprit de bois. — On peut aussi constater que la fabrication de l'esprit de bois a, dans son développement, suivi une marche analogue. Tandis que l'acide acétique trouva emploi dès le début dans l'impression des tissus et la teinture du coton, il n'y eut pour l'esprit de bois que des débouchés très restreints. On essaya de l'employer à la place de l'alcool, mais la pureté du produit de ce temps laissait trop à désirer pour la réussite de cette tentative, de sorte qu'en l'année 1870 le commerce de l'esprit de bois ne consista qu'en l'exportation du produit en Angleterre et en Hollande, pays qui dans ce temps l'employaient déjà pour la dénaturation. Mais le prix auquel était vendu ce produit brut était à peine rémunérateur. Ici également, ce fut surtout la chimie des couleurs de goudron qui vint modifier ces conditions désavantageuses.

La mémorable découverte du violet de Perkins et de la fuchsine était à peine connue de l'humanité frappée d'étonnement, qu'on ne se contenta déjà plus de ces deux nuances, et l'on manifesta le désir d'avoir un violet rouge. Ce désir fut réalisé en 1859 presqu'en même temps par Frank, de Lyon, et par Grüner, de Glauchau, qui obtinrent un violet rouge très vif, en dissolvant la fuchsine dans l'esprit de bois et oxydant cette dissolution.

Peu de temps après la divulgation de cette méthode de travail, tenue d'abord secrète, l'esprit de bois devint l'objet de demandes nombreuses et, par suite de la rareté de l'article, son prix s'éleva dans d'énormes proportions; aussi ne doit-on pas s'étonner qu'à cette époque, en Angleterre, on dut carboniser le bois uniquement en vue de l'extraction de l'esprit de bois. L'esprit de bois employé

pour ces usages n'avait rien de commun avec le produit commercial actuel, composé presque uniquement d'alcool méthylique pur, c'était un produit très impur, contenant de l'acétone et de l'huile de goudron et marquant environ 80-82 p. 100 Tralles.

Mais les demandes de cet article ne persistèrent pas longtemps, car lorsqu'on fut parvenu à phényler la rosaniline et à découvrir ainsi un nombre infini de nouvelles matières colorantes encore plus belles, on n'eut plus besoin de l'esprit de bois.

Au milieu de l'année 1860, un besoin pressant d'esprit de bois se fit de nouveau subitement sentir, besoin qui était dû à la découverte du vert à l'iode ou vert de nuit. Le prix, qui dans l'entre-temps avait beaucoup baissé, monta de nouveau rapidement et, bien que ce vert à l'iode, à cause de son peu de solidité, ne put pas se soutenir longtemps, on continua à suivre avec ardeur la voie déjà tracée. Un vert de méthyle exempt d'iode et le violet de méthyle surgirent alors comme consommateurs d'esprit de bois, et ce dernier constitue encore actuellement un produit indispensable pour la préparation de toute une série de couleurs d'aniline, seulement l'esprit de bois employé dans ce but offre une pureté relativement beaucoup plus grande que dans ce temps, dans lequel on n'exigeait seulement que « l'esprit de bois marquât 96 p. 100 Tr. et ne bleuit pas au contact de l'eau. »

La loi allemande de 1888, relative à l'impôt sur l'alcool, ayant admis l'esprit de bois comme agent de dénaturation — soit mélangé avec des bases pyridiques, soit seul — sans qu'il fût nécessaire d'employer pour cela de l'alcool néthylique pur, les fabricants d'esprit de bois purent alors fournir un produit plus pur et cependant pas plus cher, parce qu'ils pouvaient faire servir pour la dénaturation de l'alcool les produits de tête et de queue provenant du fractionnement.

Antérieurement, il s'était produit un vif mouvement d'exportation en France d'esprit de bois impur destiné à servir pour le chauffage ; mais le mouvement cessa en 1881, les demandes faisant défaut.

Ce besoin des industries de l'aniline et de l'alcool fit que les usines allemandes de carbonisation ne furent plus en état de couvrir la consommation ; cette situation fut mise à profit princi-

palement par les pays riches en bois, comme l'Amérique et l'Autriche, qui entreprirent de carboniser le bois, et dès l'année 1880 l'importation d'esprit de bois brut, ainsi que de pyrolignite de chaux commença à se faire sentir.

Acétone. — L'histoire de l'acétone ne remonte qu'à un temps peu éloigné. Bien que la présence de l'acétone dans l'esprit de bois eût été connue en même temps que la découverte de celui-ci, il ne fut pas possible, malgré les différentes propositions faites à ce sujet, de trouver pour l'acétone un emploi industriel, d'autant moins que le prix alors très élevé du produit mettait obstacle à toute tentative dans ce sens.

Ce n'est que par suite du développement de l'industrie du celluloïde et de la fabrication de la poudre sans fumée que la préparation de l'acétone acquit de l'importance.

Vers le milieu de l'année 1880, on a commencé à extraire l'acétone industriellement par distillation sèche de l'acétate de chaux. Par suite de demandes actives et du prix élevé de ce produit, il s'établit à de courts intervalles un certain nombre de fabriques, qui dans les premières années — il y avait toujours un vif mouvement d'exportation en Angleterre — donnèrent de très beaux profits.

Mais les méthodes de travail des acheteurs ayant été modifiées, les demandes étant de ce fait devenues moins importantes et une énorme concurrence ayant surgi, le prix tomba, dans l'espace de peu d'années, de 250 à 125 francs, de sorte que maintenant la fabrication de l'acétone n'a plus à compter avec des prix fantaisistes.

L'industrie de la carbonisation du bois en Allemagne. — Si maintenant nous nous occupons spécialement du développement de l'industrie de la carbonisation du bois en Allemagne, nous voyons que la première usine de carbonisation du bois a été établie, en l'année 1819, à Hausach, dans le duché de Bade [1].

Cependant, cette usine ne put pas se maintenir, et ce n'est qu'au commencement de l'année 1840 que l'on peut observer

[1] Suivant d'autres indications, la première carbonisation avec cornues aurait eu lieu à Lorch sur le Rhin.

l'existence d'usines de rapport, bien qu'en Angleterre et en France cette industrie fût déjà parvenue auparavant à un développement complet.

Tandis que dans l'année 1846 on ne trouve indiqués comme se livrant à la carbonisation du bois que les frères Dollfuss, de Chemnitz[1], on vit surgir dans les années 1856-1870 toute une série de nouvelles usines, dont un grand nombre se rattachaient à des usines métallurgiques, entre autres des établissements aujourd'hui encore si importants, comme le Verein für chemische Industrie (Francfort) 1865, les Harzer Werke de Rübeland 1870, C.-A. Rüggeberg 1870, la Hüstener Gewerkschaft 1876 et d'autres encore. Vint ensuite un temps d'arrêt, et ce n'est qu'avec l'autorisation de l'emploi de l'esprit de bois comme agent de dénaturation que semble renaître une nouvelle période de fondation d'usines de carbonisation du bois. Mais dans ce temps — en 1880 — l'importation d'Amérique d'esprit de bois brut et de pyrolignite de chaux avait déjà lieu dans de notables proportions, et comme conséquence de ce fait, peu agréable pour les usines de carbonisation de ce temps, nous voyons surgir un certain nombre de fabriques, qui — sans se livrer elles-mêmes à la carbonisation — achètent ces produits bruts, afin de les traiter pour acide acétique, alcool méthylique et esprit de bois pour dénaturation.

C'était le commencement de l'admission temporaire, maintenant presque exclusivement pratiquée par les grandes usines de l'Allemagne.

Les produits bruts transportables sont amenés en Allemagne et après leur transformation en produits purs ils sont soit exportés, soit consommés à l'intérieur. Il en résulte que, par suite de cette importation et du prix relativement élevé du bois en Allemagne, la position des petites usines de carbonisation — en l'absence de conditions particulièrement propices — n'est pas généralement favorable. Les grandes usines au contraire ont promptement mis à profit la pratique des Américains et dans les Etats voisins riches en bois, comme la Galicie, la Hongrie, la Russie, elles ont créé des usines de carbonisation.

[1] D'après Wenzel, *Adressbuch der chemischen Industrie des deutschen Reiches.*

Les usines filiales fournissent, sans payer de droits, aux fabriques indigènes dont elles dépendent des produits bruts plus ou moins épurés et aussi concentrés que possible.

Si maintenant nous examinons en détail la faculté de production de l'Allemagne en esprit de bois, acide acétique et acétone, nous constatons qu'en 1880 — alors que venait de commencer l'importation d'Amérique — les fabricants d'esprit de bois en avaient produit environ 750 000 kilogrammes, ce qui correspond à peu près à une fabrication de 4 millions de kilogrammes de pyrolignite de chaux et à une carbonisation annuelle de 200 000 mètres cubes de bois séché à l'air.

Mais en l'année 1897 la production de l'Allemagne s'élève au moins au double des chiffres donnés plus haut, c'est-à-dire à environ :

1,5 à 2 millions de kilogrammes d'esprit de bois
8 à 10 — — d'acétate de chaux.

correspondant à un traitement d'environ 400 000 mètres cubes de bois séché à l'air.

A cette production propre de l'Allemagne s'ajoute encore une importation d'environ 3 millions de kilogrammes d'esprit de bois et de 9 millions de kilogrammes de pyrolignite de chaux à 80 p. 100 environ, de sorte qu'en l'année 1897, il a été traité environ :

4,5 millions de kilogrammes d'esprit de bois à 100 p. 100
17 — — de pyrolignite de chaux.

Le pyrolignite est traité en vue de l'obtention d'acétone, d'acides acétiques pur et industriel, d'éther acétique et d'acétates, de telle manière qu'il faut peut-être compter approximativement pour l'acétone 1,5 million de kilogrammes ; pour l'acide acétique industriel, l'éther acétique et divers acétates 8,5 millions de kilogrammes et pour l'acide acétique pur 7 millions de kilogrammes.

Si, en outre, nous considérons la production du goudron de bois et du charbon de bois de l'Allemagne, ainsi que celle du pyrolignite de chaux et de l'esprit de bois indiquée plus haut — sans tenir compte de l'importation de ces produits — la consommation et la production totales de l'Allemagne, en l'année 1897, s'établissent comme il suit :

Consommation : 400 000 mètres cubes de bois.

Produits ;

10 millions de kilogrammes de pyrolignite de chaux
2 — — d'esprit de bois
10 — — de goudron de bois
44 — — de charbon de bois.

Le groupement suivant des prix des produits fabriqués donne une idée plus claire du développement de l'industrie de la carbo-

DANS L'ANNÉE	ACIDE ACÉTIQUE		ALCOOL MÉTHYLIQUE		ACÉTONE
	Industriel à 50 p. 100	à 96 p. 100	pur	à 90 p. 100	
1862	—	1 Pfd. coût. 1 Tlr.	—	—	—
1864	—	1 » » 20 Ngr.	1 Ctr. coût. 15,5 Tlr.	—	—
1865	—	1 » » 15 »	1 » » 18 »	—	—
1866	—	1 » » 15 »	1 » » 18 »	—	—
1867	—	1 » » 16 »	—	—	—
1868	1 Ctr. coût. 16 2/3 Tlr.	1 Ctr. coûtait 50 Tlr.	—	—	—
1869	1 » » 12 »	1 » » 48 »	—	—	—
1870	1 » » 11 »	1 » » 58 »	—	—	—
	15 Ngr.		—	—	—
1871	1 Ctr. coûtait 12 Tlr.	50 kg coût. 50 »	—	—	—
1872	1 » » 11 »	50 » » 50 »	—	—	—
1873	1 » » 11 »	50 » » 49 »	—	—	—
1874	100 kg coût. 59 M.	100 kg coût. 285 M.	—	—	—
1875	» » 57 »	» » 260 »	—	—	—
1876	» » 54 »	» » 190 »	—	—	—
1877	» » 52 »	» » 185 »	—	—	—
1878	» » 50 »	» » 170 »	100 kg coûtaient (par 100 kgr)		
1879	» » 56 »	» » 183 »	326 M.	130 M.	—
1880	» » 62 »	» » 203 »	350 »	150 »	—
1881	» » 60 »	» » 205 »	310 »	140 »	—
1882	» » 50 »	» » 180 »	310 »	140 »	—
1883	» » 40 »	» » 163 »	—	—	—
1884	» » 32 »	» » 125 »	250 »	100 »	—
1885	» » 32 »	» » 123 »	250 »	120 »	—
1886	» » 44 »	» » 130 »	220 »	—	—
1887	» » 45 »	» » 130 »	240 »	—	—
1888	» » 40 »	» » 115 »	230 »	—	—
1889	» » 40 »	» » 108 »	200 »	—	200 M.
1890	» » 43 »	» » 120 »	180 »	—	230 »
1891	» » 39 »	» » 108 »	180 »	—	220 »
1892	» » 40 »	» » 107 »	180 »	—	215 »
1893	» » 39 »	» » 105 »	180 »	—	205 »
1894	» » 45 »	» » 98 »	178 »	—	180 »
1895	» » 36 »	» » 82 »	165 »	—	150 »
1896	» » 36 »	» » 81 »	165 »	—	140 »
1897	» » 34 »	» » 80 »	165 »	—	135 »
1898	» » 32 »	» » 76 »	165 »	—	130 »

nisation du bois en Allemagne. Ces prix se rapportent à la vente en gros et pour des livraisons de plusieurs centaines de kilogrammes. (Dans ce tableau : 1 Pfd = 500 gr ; 1 Tlr = 1 thaler = 3,75 fr. ; 1 Ngr = 1 gros = 0,108 fr. ; 1 Ctr = 1 quintal = 50 kg ; 1 M = 1 mark = 1,25 fr.)

L'industrie de la carbonisation du bois dans les autres États. — Si maintenant nous dirigeons notre attention sur l'industrie de la carbonisation du bois dans les autres Etats européens et en Amérique, nous constatons qu'aucun de ces pays ne présente une production en produits *purs* de la distillation du bois égale à celle de l'Allemagne. La raison de ce fait doit, en première ligne, être cherchée dans l'énorme consommation de ces produits en Allemagne, consommation qui, à son tour, doit être attribuée au grand développement de l'industrie chimique.

En tout cas, l'Allemagne peut se considérer comme le pays où il se consomme le plus de produits purs. Mais, malgré cette grande consommation de produits purs de la distillation du bois, l'industrie allemande de la carbonisation, par suite des prix de plus en plus élevés du bois, ne peut pas donner plus d'extension à ses propres usines, ce qui amène l'importation, déjà mentionnée précédemment, de produits demi-finis des pays où le bois est à bas prix et où jusqu'ici il n'y a qu'une petite consommation de produits purs.

Il est certain, dans tous les cas, qu'en Russie, en Autriche-Hongrie et en Amérique, le bois est estimé à un prix relativement très bas, de sorte que ces pays possèdent une matière première extrêmement bon marché. Ils s'occupent principalement de la préparation de produits demi-finis aussi concentrés que possible et ils en exportent la majeure partie en Allemagne, où ils sont traités dans des raffineries spéciales.

Autriche-Hongrie. — Après l'Allemagne, l'Autriche-Hongrie et l'Amérique posséderaient le plus grand nombre d'usines de carbonisation du bois. En Bohême, en Galicie, au pied des Carpathes, il y a des usines existant depuis longtemps, qui, dans beaucoup de cas, sont la propriété de raffineurs allemands. Comme l'Au-

triche-Hongrie est loin de consommer autant de produits purs (méthyle pur, acide acétique, etc.) que l'Allemagne, l'exportation d'une partie de ses produits se trouve tout indiquée.

La situation de l'industrie de la carbonisation du bois en Autriche n'était pas dans les années 1896-1897 — comme d'ailleurs partout — précisément très favorable. Les fabriques autrichiennes ne purent que difficilement lutter avec les fabriques hongroises disposant de bois à un prix peu élevé, et c'est pour cela qu'en Bohême spécialement, la carbonisation fut très restreinte, d'autant plus qu'on retirait de la Hongrie et de la Bosnie le bois de hêtre de plus en plus cher et l'acétate de chaux nécessaire pour la fabrication de l'acide acétique (le droit d'entrée de l'acétate de chaux américain s'élevait à 3 florins, celui de l'acide acétique au degré de concentration convenu à 20 florins).

En 1896 et 1897, l'importation et l'exportation se sont élevées en Autriche-Hongrie en quintaux métriques (1 quintal = 50 kgr) aux chiffres suivants :

	Importation.		Exportation.	
	1896	1897	1896	1897
Vinaigre de bois, brut . .	72	94	224	719
Acétate de plomb.	957 nets	166 nets	1 798	2 710 bruts.
Pyrolignite de chaux . . .	68	80	1 451	120
Acide acétique concentré. .	44 nets	42 nets	2 150	2 855 bruts.

Il serait traité annuellement pour acide acétique, en Autriche-Hongrie, 500 wagons environ de pyrolignite de chaux; en l'année 1896, les prix des produits de la distillation du bois s'établissaient comme il suit, par 100 kgr :

Acide acétique industriel, exempt de métaux . .	36,95 fr
Acide acétique pur à 80 p. 100.	78,15 »
Esprit de bois pour dénaturation.	105,65 »
Alcool méthylique industriel à 92-95 p. 100. . .	95,60 »
Acétone I à 98 p. 100 Tr. et avec point d'ébullition à 50-60°.	179,15 »
Acétone à 40-50 p. 100 pour la dénaturation . .	137,30 »

France. — La France, qui dès le commencement du XIXe siècle carbonisait le bois en vue de l'obtention d'acide acétique, etc., et d'où cette industrie passa en Allemagne, produit aussi plus qu'elle ne consomme, de sorte qu'une partie des produits doit également être exportée.

En France, la carbonisation est effectuée dans des cornues en tôle de fer ou d'acier d'une capacité de 2 à 10 mètres cubes, suivant les usines, et disposées soit horizontalement, soit verticalement; elle est pratiquée dans une quarantaine de départements et la valeur annuelle des produits livrés directement ou indirectement par cette industrie dépasse 15 millions de francs[1].

Suède. — Il n'y a encore que peu de temps, l'industrie suédoise de la carbonisation du bois consistait surtout dans la fabrication de charbon par le procédé des meules avec des bois résineux, charbon qui était employé en grandes quantités pour la préparation du fer renommé de Suède.

Dans le Norrland (la partie la plus septentrionale de la Suède), le goudron de bois de Suède bien connu (goudron de Stockholm, d'Umca ou de Skelleflia) est préparé dans des sortes de meules avec du bois de pin et des souches de pin ou de sapin. Quelques usines et quelques scieries ont bien essayé l'une ou l'autre des formes de fours-meules (sans utilisation des produits secondaires), sans cependant que ces fours aient été généralement adoptés. On se sert dans quelques localités de *chaudières de distillation* pour obtenir comme produits principaux des huiles de bois (essence de térébenthine) et du goudron.

Les *Skanska Aettikfabriken*, qui sont établies depuis quinze ans environ à Perstorp, dans la province de Skane, ont été pendant longtemps en Suède les seules usines de distillation rationnelle du bois, en traitant dans des cornues horizontales des bûches de bouleau de grosseur ordinaire et pratiquant sur une grande échelle la fabrication de l'acétate de chaux, de l'acide acétique industriel, du même acide chimiquement pur (vinaigre de table), ainsi que de l'esprit de bois.

Dans les années de 1892 à 1895, il y eut encore à Forserum une fabrique analogue, qui traitait les déchets de bois de bouleau d'une fabrique de bobines. La fabrique de bobines et l'usine de distillation ayant été détruites par un incendie en 1895, cette dernière usine ne fut pas reconstruite.

[1] Voy. R. Duchemin, *L'état actuel de l'industrie de la carbonisation du bois en France*, in Revue générale de chimie pure et appliquée, t. V. p. 25, 1902.

Ce n'est que tout à fait dans ces dernières années qu'une usine métallurgique et une scierie ont fait de notables progrès dans la préparation du charbon de bois comme produit principal. Le propriétaire de la plus grande usine de la Suède (qui est en même temps la plus grande usine *à charbon de bois* et à fer du monde), de la *Stora Kopparbergs Bergslags Aktiebolag* (à Falun), a construit une usine de carbonisation d'après le système de Ljmajberg [1], dans laquelle on traite des bois flottés de pin et de sapin et où la récupération des produits secondaires peut être effectuée simplement. Cette même Société, qui dispose d'un capital-actions de plus de 9 600 000 couronnes, a aussi construit dans sa *scierie* (la plus grande de la Suède) des fours pour la carbonisation des déchets. En outre, une grande scierie du Norrland, la *Skönviks Aktiebolag*, qui jusqu'ici carbonisait ses déchets en meules et vendait le charbon aux usines métallurgiques, a érigé une petite installation avec cornues et retire du gros bois résineux, outre le charbon, les produits secondaires : l'acétate de chaux et l'esprit de bois. Cette usine a en outre imaginé un procédé pour transformer la sciure de bois en briquettes et la soumettre à la distillation sèche, tout en obtenant un charbon convenable pour les usines métallurgiques.

Ces scieries sont généralement actionnées par la vapeur et les chaudières produisant la vapeur nécessaire pour cela sont chauffées avec des sciures de bois; mais il reste toujours une grande portion de celles-ci, qui est utilisée comme il est dit plus haut. Quelques scieries fonctionnant à l'aide de moteurs hydrauliques peuvent naturellement utiliser de cette manière toutes les sciures qu'elles produisent.

Dans un livre intitulé : *Frau Swenska Barrshogar*, par Axel N. Lundström, édité par la *Sagverks od Travarnexport-Föreningen*, à Stockholm en 1897 (Société de scieries et d'exportation de bois), G. v. Heidenstam (l'auteur de la découverte de ce procédé) donne des détails numériques complets sur les rendements, etc., fournis par des expériences et l'application en grand du procédé.

En Suède, les exigences relatives à l'esprit de bois pour déna-

[1] Voy. *Stahl und Eisen*, 1897.

turation (loi de 1890) sont exactement les mêmes que celles qui ont été promulguées en Allemagne en 1888.

Russie. — Au vaste domaine de l'industrie chimique russe appartient aussi, entre autres, la distillation du bois. Cette industrie, qui existait depuis bien longtemps dans les contrées riches en bois de la Russie, avait presque toujours le caractère d'une industrie privée et on peut la rencontrer dans presque toutes les parties de l'Empire, mais surtout dans la Russie d'Europe. Ses produits formaient autrefois pour la Russie un article d'exportation. Actuellement, elle n'est plus aussi rémunératrice qu'autrefois; cependant, il n'est pas douteux que, dans un avenir prochain, après l'achèvement des voies ferrées du Nord, elle devienne de nouveau florissante.

Parmi les nombreux produits fournis par la distillation du bois. nous devons mentionner le goudron, l'acide acétique, l'huile de pin (essence de térébenthine contenant des huiles de goudron), l'esprit de bois, le brai, le charbon, etc. Quelques-uns de ces produits arrivent souvent sur le marché tels que les fournit le procédé simple employé pour leur préparation, tandis que d'autres sont encore soumis à un traitement ultérieur. On utilise généralement les produits difficilement volatils et solides, tandis que les produits à point d'ébullition peu élevé (*méthyle*) se volatilisent et se perdent. Suivant le but particulier de l'entreprise, on soumet à la distillation des espèces de bois différentes, et on emploie pour l'obtention d'huile de pin le bois à feuilles aciculaires, tandis qu'on a recours au bois à feuilles larges pour la fabrication de l'acide acétique et des acétates.

Mais la production du goudron, qui a son siège principal à Archangel, à Wologda et dans les gouvernements voisins, a, comme on l'a déjà dit, beaucoup perdu de son importance et une des principales causes de la rétrogradation de cette industrie doit être cherchée dans l'abaissement du prix des huiles de graissage retirées du pétrole.

Le traitement des produits aqueux de la distillation du bois pourrait également devenir avantageux, parce que les différents acétates sont chaque année de plus en plus demandés, mais ce

traitement devrait être effectué sur une grande échelle. La préparation d'acétate de chaux avec le distillatum aqueux n'est encore généralement effectuée que d'une façon tout à fait primitive.

Les paysans russes saturent directement le vinaigre de bois provenant de la carbonisation au moyen de chaux et ensuite, sans aucune autre préparation, ils évaporent le liquide à sec en le chauffant à feu nu. Le produit obtenu par ce procédé ne représente naturellement rien moins que du pyrolignite de chaux gris commercial à 80-82 p. 100; ce n'est qu'un pyrolignite très impur à teneur variable (45-60 p. 100) qui, d'après sa richesse en acide acétique, déterminée analytiquement, est livré à bas prix aux fabriques d'acide acétique les plus proches.

Au contraire, dans la Pologne Russe un certain nombre de fabriques s'occupent de la préparation de l'acide acétique, ce qui doit être attribué à l'importante augmentation, en l'année 1891, du droit de douane sur l'acide acétique et l'acétate de chaux.

C'est ainsi qu'ont surgi un certain nombre de fabriques bien outillées, qui traitent surtout du pyrolignite de chaux importé d'Allemagne ou venant d'Amérique par l'Allemagne.

Quelques usines fournissent en bonne qualité du pyrolignite de chaux à 80-82 p. 100, ce qui fait que l'importation d'Allemagne et d'Amérique est en voie de diminution.

Des indications complètes sur les conditions de la carbonisation du bois en Russie se trouvent dans le très intéressant ouvrage de Tokarsky.

Ce dernier avait reçu du gouvernement russe la mission d'effectuer un voyage, afin d'étudier les procédés de carbonisation pratiqués dans l'Empire et d'initier à des méthodes de travail plus rationnelles les districts où cela pouvait être utile. Tokarsky a consigné dans son ouvrage, dont l'étude procure d'agréables moments, ses observations et il y a en même temps représenté par des figures intéressantes les grossières méthodes de travail.

Pour se rendre compte des conditions de l'industrie de la carbonisation en Russie, il ne faut pas oublier combien dans ce pays les transports offrent de difficultés. Pendant la majeure partie de l'année, il n'est pas possible de transporter les produits par voitures sur les routes extrêmement mauvaises, qui méritent à peine

cette dénomination, et on ne peut alors avoir recours qu'à des chevaux de bât qui, chargés de la marchandise (dont le poids ne doit pas excéder 100 kilogrammes) sur un support en bois particulier, sont montés par leur conducteur.

Par suite de cela, la Russie, malgré sa grande richesse en bois et les bas prix de sa main-d'œuvre, n'a pas pu réussir à se créer des débouchés sur le marché universel des produits de la carbonisation du bois, et cela ne deviendra même possible que lorsque le pays sera suffisamment pourvu de routes.

Amérique. — Comme on l'a déjà dit précédemment, on remarque à peu près depuis 1880 un vif mouvement d'exportation de pyrolignite de chaux et d'esprit de bois d'Amérique en Allemagne, ainsi que dans d'autres pays européens, mouvement qui, dans ces dix dernières années, a pris des proportions énormes.

Jusqu'ici, il n'a été publié que peu de chose sur la pratique de la distillation du bois en Amérique, et je dois la description des méthodes de travail données à la page 94, ainsi que les indications générales suivantes à L. Meyer, ingénieur de la Société F.-H. Meyer (de Hanovre-Hainholz), qui m'a gracieusement fourni les renseignements relatifs à l'industrie américaine de la carbonisation.

Les bois soumis à la carbonisation sont ceux de hêtre, de bouleau et d'érable, qui sont distillés dans de grandes cornues de 15 mètres cubes environ de capacité, le chauffage de celles-ci étant effectué au moyen de gaz naturel, qui revient à 0,75-2,50 fr. les 1 000 pieds cubes (= 1 pied cube = 0,028315 mètre cube).

Le traitement du vinaigre de bois n'a pas lieu en une seule opération dans le système à trois chaudières, mais il est effectué en deux opérations successives : on redistille d'abord simplement le vinaigre de bois brut; le vinaigre de bois contenant du méthyle ainsi obtenu est neutralisé avec de la chaux dans des appareils agitateurs spéciaux, la solution de l'acétate neutre de chaux est ensuite dépouillée du méthyle par rectification et enfin la solution de pyrolignite de chaux qui reste est évaporée.

Comme unité pour le calcul des masses de bois traitées, on se sert de la corde : 1 corde = 3 mètres cubes.

On indique comme rendement du bois de hêtre en bûches les chiffres suivants :

1 corde = 3 m³ = 1 440 kg. fournit :

Esprit de bois à 100 p. 100	56 kg.
Pyrolignite de chaux à 82 p. 100	90 »
Charbon de bois	450 »

de sorte qu'on obtient *par mètre cube* les très beaux rendements suivants :

Esprit de bois à 100 p. 100	5,3 kg.
Pyrolignite de chaux à 82 p. 100	30 »
Charbon de bois	150 »

Ces rendements doivent être attribués à l'emploi d'un bois très sec et très dense.

La plupart des usines américaines appartiennent à une grande association, qui a en mains la presque totalité de la production et possède une parfaite organisation pour l'écoulement des produits.

Régime douanier. — Parmi les pays cultivés, la France, l'Autriche, la Suède et la Russie frappent d'un droit de douane l'acétate de chaux qui y est importé.

1. En France, ce droit s'élève à 2 fr par 100 kilogrammes, et cette charge relativement peu importante a suffi pour exclure presque complètement la France de l'admission temporaire, qui consiste à importer le pyrolignite de chaux et à exporter ensuite les produits, notamment l'acide acétique, préparés avec la matière brute. Cette pratique est actuellement très usitée surtout en Allemagne, tandis que jusqu'à présent à l'étranger, la France ne fait dans cet article aucune concurrence à l'Allemagne et n'exporte que du vinaigre de vin.

2. L'Autriche prélève sur l'acétate de chaux un droit d'entrée de 3 florins; mais comme il est produit à l'intérieur suffisamment d'acétate de chaux, ce droit n'a que peu d'effet, et le vinaigre de fermentation et l'acide acétique ne sont pas plus chers en Autriche qu'ailleurs.

Seulement, le gouvernement doit payer très cher certains produits du pyrolignite de chaux dont il a besoin, sans que les droits de douane perçus lui procurent une compensation.

3. La Russie prélève un droit d'environ 18,75 fr par 100 kilogrammes d'acétate de chaux. Comme aujourd'hui la production russe est encore insuffisante, il s'ensuit que l'acide acétique est dans ce pays à un prix élevé, et malgré cela l'essence de vinaigre y est répandue dans des proportions relativement plus grandes qu'en Allemagne, parce qu'elle a l'avantage d'une grande facilité de transport.

L'industrie russe peut payer les hauts prix de l'acide, parce qu'aujourd'hui ses articles sont aussi protégés par des droits de douane. En Russie, le droit sur l'acétate de chaux s'adapte donc parfaitement au système douanier qui y est en vigueur. Mais il ne faut pas non plus oublier que ce système rend impossible l'exportation des produits industriels et surtout des produits chimiques.

4. En Suède, le droit de douane s'élève à 15 p. 100 du prix d'achat.

5. En outre, il est à remarquer que la Belgique, la Hollande, l'Italie et la Suisse ont, dans ces dernières années, revisé leur législation douanière relativement à l'acide acétique et à l'acétate de chaux.

Ces pays ont frappé de droits d'entrée élevés l'acide acétique pur, afin d'en empêcher l'importation d'Allemagne principalement, ce qui a d'ailleurs parfaitement réussi. Mais aucun de ces pays, qui désirent l'accroissement de l'industrie indigène, n'a tenté d'élever un droit sur l'acétate de chaux, et même l'acide acétique destiné aux usages industriels n'est que très peu taxé (1 fr. par 100 kg.).

On pensait évidemment qu'un droit élevé sur l'acide acétique industriel n'aurait pas manqué de provoquer un cartel entre les fabricants indigènes et qu'alors les hauts prix de l'acide acétique auraient nui considérablement à d'autres industries.

Ces considérations ne devaient pas cependant être indifférentes pour l'Allemagne, et le droit sur l'acétate de chaux toujours mis en avant par les fabricants de vinaigre d'alcool devait être repoussé définitivement, de même qu'un droit sur l'esprit de bois très préjudiciable à l'industrie allemande, droit qui a été proposé sans aucune raison valable.

Sous la protection de ce régime douanier, jusqu'ici favorable à l'Allemagne, de très importantes fabriques d'acide acétique, d'acé-

tone et de méthyle se sont établies en Allemagne — tout spécialement dans ces dix dernières années — fabriques qui comptent parmi les plus grandes du monde et qui régissent le marché universel.

Et, cependant, au commencement de 1895, lorsque — on pourrait dire presque spontanément — se fonda à Cassel cette entreprise qui prophétisait « aux fabriques de l'ancien système » l'anéantissement immédiat, on pouvait penser que, par suite de cette nouvelle concurrence établie dans de vastes proportions, par suite aussi de l'abaissement consécutif du prix des produits et de l'élévation de celui de la matière première, cette industrie devait nécessairement subir une rétrogradation. Mais il n'en a pas été ainsi, grâce au maintien de l'union des *anciens carbonisateurs* et, lorsqu'il y a peu de temps, l'édifice chancelant de cette Société par actions fut enfin anéanti, une vie nouvelle s'est infiltrée dans l'industrie de la carbonisation, et il serait à désirer que la base solide de cette branche d'industrie ne puisse pas être de nouveau mise en danger par des fondations fantastiques analogues et leur concurrence dépourvue de solidité.

CHAPITRE II

MATIÈRES PREMIÈRES DE LA DISTILLATION DU BOIS

Comme matière première de la carbonisation du bois, on emploie toutes les parties des arbres et des arbrisseaux, que dans la vie ordinaire et dans l'industrie on désigne sous le nom de *bois*, par conséquent surtout la matière qui constitue les troncs et les branches.

Espèces de bois. — Presque toutes les espèces de bois trouvent emploi pour la carbonisation, et on choisit l'une ou l'autre espèce suivant le but que l'on a en vue, c'est-à-dire suivant qu'il s'agit d'obtenir comme produits principaux de l'esprit de bois et de l'acide acétique avec du charbon de bois, ou de l'essence de térébenthine et du goudron, et en outre, avant tout, suivant les conditions économiques locales. La diversité des bois est due à la structure anatomique du tissu cellulaire et à la composition différente des éléments de la sève.

Suivant la compacité du tissu cellulaire, le poids spécifique du bois, le degré de sa résistance au travail mécanique, on distingue les bois durs et les bois mous ou tendres, et suivant que le feuillage est formé de lamelles et qu'avec cela le tissu cellulaire renferme surtout des substances extractives ou que ce feuillage est constitué par des aiguilles avec éléments résineux et huiles essentielles en quantité prédominante dans le tissu cellulaire, on distingue aussi le bois à feuilles larges et le bois à feuilles aciculaires (bois résineux) ; ce dernier se distingue en outre des autres espèces de bois par la forme tout à fait caractéristique de son tissu cellulaire.

D'après la dureté, les bois se rangent dans l'ordre suivant :
Très dur : Épine blanche.
Durs : Érable, charme, cerisier sauvage.
Assez durs : Chêne, prunier, acacia, orme.
Un peu durs : Hêtre, noyer, poirier, pommier, châtaignier.
Mous : Pin, sapin, mélèze, aune, bouleau, maronnier d'Inde.
Très mous : Tilleul, peuplier, saules.

Rendements des différentes espèces de bois. — Si maintenant nous comparons les rendements en produits de distillation des différents bois, d'après le tableau dressé par Senfft (voy. p. 23), nous voyons que les bois à feuilles larges fournissent un rendement en acide acétique et en méthyle plus élevé que les bois à feuilles aciculaires, qui donnent au contraire plus de goudron; mais le rendement en charbon est à peu près le même pour tous les bois. D'après ces indications et celles qui seront données plus loin relativement aux particularités qui distinguent les différentes espèces de bois, il sera facile de choisir celui que l'on devra employer pour la carbonisation, étant donné le but particulier assigné à cette opération.

Toutes les espèces de bois sont, par conséquent, également bonnes pour la préparation du charbon de bois. Les bois à feuilles larges sont surtout traités en vue de l'obtention d'acide acétique et d'esprit de bois, tandis qu'on a recours aux bois à feuilles aciculaires, aux bois résineux, lorsqu'il s'agit de préparer de l'essence de térébenthine, du goudron et du charbon.

Anatomie du bois. — Si maintenant nous examinons encore de plus près les caractères extérieurs du bois abattu, nous observons sur sa section transversale les couches suivantes :

Dans le milieu se trouve la moelle, formée de tissu cellulaire assez lâche, par suite du retrait de laquelle il se produit souvent des cavités dans les vieux arbres. La moelle est entourée du corps ligneux, qui n'est interrompu en direction radiale que par les rayons médullaires. Cette masse ligneuse provient de l'activité du tissu générateur (cambium). Celui-ci a son siège entre le bois et le liber, et son rôle est d'épaissir chaque année le corps ligneux

Rendements des bois en produits de distillation d'après les expériences de Senfft.
l = carbonisation lente ; *r* = carbonisatiou rapide.

		DISTILLATUM total	GOUDRON	VINAIGRE		RENDEMENT en acide acétique	CHARBON		GAZ
				Rendement	Teneur en acide		Rendement	Augmentation de poids	
		kg.	kg.	kg.	p. 100	kg.	kg.	p. 100	kg.
1. Carpinus betulus L., tronc sain.	*l*	52,04	4,75	47,65	13,50	6,43	25,37	6,09	22,23
	r	48,52	5,55	42,97	12,18	5,23	20,47	10,03	31,01
2. Rhamnus frangula L., tiges décortiquées saines	*l*	52,79	7,58	45,21	13,38	6 05	26,50	5,09	20,71
	r	45,38	5,15	40,23	11,16	4,49	22,53	6,85	32,09
3. Alnus glutinosa Gärtn., tronc décortiqué sain	*l*	50,53	6,39	44,14	13,08	5,77	31,56	6,29	17,91
	r	47,76	7,06	40,70	10,14	4,13	21,11	9,52	31,13
4. Betula alba L., tronc sain.	*l*	51,05	5,46	45,59	12,36	5,63	29,24	1,29	19,71
	r	42,98	3,24	39,74	11,16	4,43	21,46	7,37	35,56
5. Sorbus aucuparia L., tronc sain	*l*	51,54	7,43	44,11	12,60	5,56	27,84	4,62	20,62
	r	46,40	6,41	39,99	10,41	4,16	20,20	8,72	33,40
6. Fagus silvatica L., tronc sain	*l*	51,65	5,85	45,80	11,37	5,21	26,69	4,61	21,66
	r	44,35	4,90	39,45	9,78	3,86	21,90	8,45	33,75
7. Fagus silvatica L., branches saines.	*l*	49,89	4,81	45,08	11,40	5,14	26,90	5,95	23,92
	r	43,14	2,90	40,24	10,89	4,38	21,30	8,99	35,56
8. Populus tremula L., tronc sain.	*l*	47,44	6,19	40,54	12,57	5,10	25,47	—	27,09
	r	46,36	6,91	39,45	11,04	4,36	21,33	—	32,31
9. Fagus silvatica L., branches échauffées.	*l*	51,31	3,56	47,75	10,08	4,81	23,23	7,56	25,46
	r	47,32	5,99	41,33	8,88	3,67	20,98	—	31,70
10. Quercus robur L., tronc sain	*l*	48,15	3,70	44,45	9,18	4,08	34,68	4,67	17,17
	r	45,24	3,20	42,04	8,19	3,44	27,73	6,36	27,03
11. Pinus abies L., tronc sain	*l*	45,37[1]	4,42	40,95	6,66	2,73	30,27	4,85	24,36
	r	51,75	9,77	41,98	5,70	2,39	24,18	6,98	24,07
12. Pinus larix L., tronc sain	*l*	51,61	9,30	42,31	6,36	2,69	26,74	8,08	21,65
	r	43,77	5,58	38,19	5,40	2,06	24,06	8,72	32,17
13. Pinus abies L., fragment de tronc.	*l*	46,92	5,93	40,99	5,61	2,30	34,30	4.82	18,78
	r	46,35	6,20	40,15	4,44	1,78	24,24	9,63	29,41
14. Pinus abies L., branche saine.	*l*	46,34	8,13	38,21	5,82	2,22	25,55	9,33	28,11
	r	43,85	5,44	38,41	4,20	1,61	23,35	9,93	32,80
15. Pinus abies L., écorce extérieure	*l*	40,53	6,99	33,54	3,34	1,12	30,24	—	29,23
	r	37,80	5.36	32,44	2,64	0,86	31,59	—	30,61

[1] Incomplètement carbonisé.

placé entre la moelle et le liber et composé de trachées, de fibres ligneuses, de parenchyme ligneux et de rayons médullaires. Le cambium ne produit pas d'une façon régulière ces néoformations ligneuses, les éléments du bois étant formés pendant le temps de l'abondance de la sève, — c'est-à-dire au printemps, — avec de plus grandes dimensions et des parois plus minces qu'en automne.

Cette croissance périodique se grave très nettement sur la section transversale du bois, sous la forme de ce que l'on désigne sous le nom de couches annuelles, lesquelles résultent du changement brusque de l'aspect du bois produit au printemps et de celui qui est produit en automne. La largeur de ces couches diffère suivant l'âge, la nature de l'habitat, etc.

Les bois à couches annuelles larges sont moins compacts que les bois à couches annuelles étroites. Suivant que les différentes parties du bois sont de formation ancienne ou récente, on observe également des différences dans la masse ligneuse qui les constitue, et c'est ainsi que le bois ancien — bois de cœur — diffère par sa dureté plus grande, et fréquemment aussi par sa couleur plus foncée, de l'aubier plus jeune, qui se compose d'organes encore pourvus de vitalité et participe à la conduction et à l'accumulation de la matière.

Le corps ligneux lui-même est limité extérieurement par la couche désignée dans la vie ordinaire sous le nom d'écorce, ce complexe de tissus, qui sert d'enveloppe protectrice à la tige en voie d'épaississement — périderme.

Entre cette couche et celle du cambium se trouve encore une couche de tissu nettement caractérisé anatomiquement; nous voulons parler du tissu libérien, formé de longues cellules flexibles, dont les nombreux emplois industriels sont bien connus.

Le périderme se compose de la couche subéreuse et d'un tissu générateur — le phellogène — croissant incessamment. Les parties de tissu qui se trouvent en dehors des néoformations subéreuses produites par le phellogène, en arrêtant l'afflux de l'eau, donnent naissance à ces masses de tissu desséché, désignées sous le nom d'écorce extérieure (rhytidome, écorce crevassée).

Suivant le degré du développement de ce tissu subéreux, les

troncs offrent une écorce lisse avec une couche subéreuse mince, comme le hêtre, le charme, le pin cultivé, ou une enveloppe subéreuse épaisse et crevassée, comme le chêne-liège.

Composition chimique du bois. — Le bois est formé essentiellement de l'hydrate de carbone désigné sous le nom de *cellulose*, $C^6H^{10}O^5$ (avec 44 p. 100 de carbone), et de la substance plus riche en carbone appelée *lignine* ou *sclérogène*, $C^{19}H^{24}O^{10}$, dont la composition immédiate n'est pas encore connue et qui est constituée probablement par plusieurs combinaisons chimiques. On trouve, en outre, dans les diverses sortes de bois, des corps albuminoïdes, de l'amidon, de la dextrine, du sucre, du tanin, des matières colorantes, des résines, des huiles essentielles, des substances minérales, de l'eau, etc.

Bien que le bois renferme ces combinaisons de composition élémentaire extrêmement variée, il n'offre généralement lui-même, dans sa composition élémentaire que peu de différences, ce qui doit être attribué à ce que la masse principale des bois est surtout formée de cellulose, qui est un produit de composition chimique définie et invariable.

Ainsi, on peut admettre comme composition moyenne approximative les chiffres suivants pour les bois à feuilles larges et les bois à feuilles aciculaires :

	Carbone	Hydrogène	Oxygène
Bois à feuilles larges. . .	49,59 p. 100	6,22 p. 100	44,18 p. 100
Bois à feuilles aciculaires.	50,49 —	6,25 —	43,25 —
Moyenne	49,87 —	6,21 —	43,89 —

abstraction faite de l'azote et de la cendre, et nous ferons aussi remarquer que l'écorce offre généralement une teneur en cendre relativement plus élevée que le corps du bois.

Violette et de Saussure ont trouvé les teneurs en cendre suivantes pour le bois et l'écorce :

Bois de chêne, jeunes branches décortiquées. .	0,4 p. 100 de cendre
— *écorce* de branches vertes . . .	6,0 — —
Bois de tronc	0,2 — —
Écorce de tronc	6,0 — —

Parmi les éléments de la cendre, l'acide phosphorique joue un

certain rôle, à cause de son importance pour le charbon de bois destiné aux hauts fourneaux.

Teneur en eau du bois. — Avec la cellulose, l'eau forme l'élément principal de la masse totale du bois et cette eau constitue elle-même le principal élément du suc cellulaire, si important dans la nutrition des plantes, produit qui charrie, partie en dissolution, partie en suspension, les substances de réserve si variées nommées précédemment.

Comme la teneur en eau des différents bois offre pour la carbonisation une importance toute particulière, il est nécessaire de nous occuper avec quelques développements de cet élément du bois, qui ne manque jamais. L'eau que renferme le bois présente deux inconvénients différents, dont le premier consiste en ce que son évaporation avant le processus de la carbonisation et la dilution du vinaigre de bois résultant de la condensation de l'eau vaporisée exigent un surcroît de dépense de combustible et de temps, qui n'est pas sans importance.

Le deuxième inconvénient du bois contenant beaucoup d'eau, c'est-à-dire du bois qui vient d'être abattu, résulte de la présence du tissu cortical, dont il est encore complètement entouré. Lors de la carbonisation, la pénétration de la chaleur et la sortie des produits de distillation est ainsi entravée, et en outre cela peut provoquer la formation de produits secondaires inutiles.

La teneur en eau ou en humidité du bois, sa variabilité, qui a en même temps pour conséquence immédiate la variation de la densité, la densité elle-même, ainsi que la variabilité du volume, qui de même que la variabilité du poids dépend du changement de la teneur en humidité, constituent des facteurs importants pour l'appréciation de la valeur du bois. Il existe donc entre la densité, la teneur en eau, le volume et la forme une connexion telle que tout changement dans un sens entraîne inévitablement un changement dans tous les autres.

On ne peut pas naturellement établir des chiffres généralement valables pour la teneur en eau des bois fraîchement abattus, car suivant la saison, l'espèce du bois, l'habitat et l'âge, la teneur en eau est très différente.

Au printemps et en été, la sève est plus abondante qu'en hiver, surtout au printemps, saison dans laquelle, comme on le sait, un grand nombre d'arbres (le bouleau, par exemple) laissent écouler spontanément l'excès de leur sève, et c'est pour cela que l'hiver est l'époque la meilleure pour l'abatage des bois qui doivent être brûlés ou carbonisés. Avec un sol gras, fertile, des conditions climatériques favorables, la croissance des arbres est exubérante, les couches annuelles sont épaisses, les vaisseaux larges, et, sous l'influence de la chaleur de carbonisation, de pareils arbres se rétractent plus fortement et donnent pour cette raison un charbon moins abondant et plus léger que ceux qui, par suite d'influences contraires, ont pris une texture plus compacte et offrent plus de poids. Le charbon de ces derniers arbres est toujours meilleur.

Le jeune bois est naturellement plus riche en sève, par conséquent moins convenable pour la carbonisation que le vieux bois, mais un âge trop avancé a aussi des inconvénients. Ainsi, lorsqu'on carbonise du bois de hêtre très vieux, ses fibres longitudinales se séparent nettement, le charbon est crevassé et il donne plus de poussier, lors de son transport et de sa conservation en magasin.

Enfin, nous devons encore faire remarquer que le tronc, le chevelu, les racines et le bois des branches ne présentent pas la même teneur en eau ; de même, il existe des différences relativement à cette teneur entre le cœur et l'aubier.

Le tableau suivant donne la *teneur en eau* p. 100 de différents bois, la colonne I indiquant la moyenne annuelle calculée d'après les observations de 12 mois et la colonne II les extrêmes observés dans les différents cas :

100 *parties de bois frais contiennent :*

	I.	II.		I.	II.
Pin	61	15-64	Saule	42	30-49
Sapin	56	11-57	Hêtre	39	20-43
Tilleul	52	36-57	Érable	39	27-49
Peuplier franc	52	43-61	Charme	37	22-41
Mélèze	50	17-60	Chêne	35	22-39
Aune	50	33-58	Prunier	34	19-39
Marronnier d'Inde	48	37-52	Orme	34	24-44
Bouleau	47	24-53	Acacia	29	12-38
Pommier	43	34-52	Frêne	27	14-34

Schütte et Hartig ont au contraire trouvé :

	Eau p. 100 :		Eau p. 100 :
Charme	18,6	Hêtre rouge	39,7
Saule	26,0	Aune	41,6
Érable	27,0	Peuplier	43,7
Sorbier	28,3	Orme	44,5
Frêne	28,7	Sapin rouge	45,2
Bouleau	30,8	Tilleul	47,1
Chêne	34,7	Peuplier d'Italie	48,2
Chêne pédonculé	35,4	Mélèze	48,6
Sapin ordinaire	37,4	Saule blanc	50,6
Maronnier d'Inde	38,2	Peuplier franc	51,8
Pin commun	39,7		

D'après les recherches de Chevandier, les bois présentent les variations suivantes dans leur teneur en eau p. 100. (Voy. p. 29.)

Les nombres si différents des tableaux précédents montrent qu'il ne peut pas être question d'une règle normale relativement à la teneur en eau du bois fraîchement abattu, mais qu'après un certain temps d'abatage et de conservation il s'établit, pour la teneur en eau des différents bois, un nombre assez constant, qui s'élève approximativement à 20 p. 100.

La teneur en eau plus ou moins grande joue un rôle important dans la carbonisation, un bois étant d'autant plus convenable pour celle-ci que cette teneur est plus faible. Comme on l'a déjà dit, une richesse en eau élevée non seulement produit une très grande dilution du distillatum, mais encore est nuisible en ce sens que l'évaporation de cette eau augmente la consommation de combustible et prolonge inutilement l'opération de la carbonisation.

Pour obtenir des résultats satisfaisants, une bonne dessiccation du bois destiné à être carbonisé est, par conséquent, la condition principale.

Pour avoir immédiatement un bois aussi pauvre en eau que possible, le mieux est donc, comme on l'a déjà dit, d'effectuer son abatage dans le semestre d'hiver, parce que c'est dans cette saison que le bois est le plus pauvre en sève, comme cela résulte, par exemple, des expériences de Schüblers.

Ce dernier a trouvé les quantités d'eau suivantes dans le bois :

BOIS DE :	BOIS DE TRONC FENDU				BOIS DE GROSSES BRANCHES				BOIS DE PETITES BRANCHES			
	Nombre de mois après l'abatage :											
	6	12	18	24	6	12	18	24	6	12	18	24
Hêtre rouge	23,34	19,34	17,40	17,74	33,48	24,00	19,80	20,32	30,44	23,46	18,60	19,95
Chêne	29,63	23,75	20,74	19,16	31,20	26,90	24,55	31,09	32,71	26,74	23,35	20,28
Charme	24,08	20,18	18,77	17,94	31,38	25,89	22,33	19,30	27,19	23,08	20,60	18,59
Bouleau	23,28	18,10	15,98	17,17	37,34	28,99	24,12	21,78	39,72	29,01	22,73	19,52
Sapin	28,56	16,65	14,78	17,22	28,29	17,41	15,09	18,66	33,78	16,87	15,21	18,09
Pin	29,31	28,54	15,81	17,76	35,30	17,59	15,72	17,39	41,49	18,67	15,63	17,42

	A la fin de janvier.	Au commencement d'avril.
De chêne	28,8 p. 100	38,6 p. 100
D'érable.	33,6 —	40,3 —
De sapin.	52,7 —	47,1-61 —

Dans le bois d'hiver, non seulemens il y a moins d'eau, mais encore la quantité des substances extractives (sels, combinaisons organiques, etc.) est aussi plus faible. Comme ces corps offrent certainement des propriétés hygroscopiques, un bois relativement pauvre en ces substances séchera plus facilement et ne sera pas exposé à la *voilure (gondolage)*. La lixiviation — c'est-à-dire l'élimination des substances extractives hygroscopiques du bois — assure donc contre la *voilure*, et dans le fait on sait que les bois flottés ou ceux qui avant la dessiccation ont été exposés pendant un certain temps à l'influence des agents atmosphériques peuvent être employés avec une sécurité plus grande comme bois d'ouvrage.

D'après cela, il est nécessaire, avant l'opération de la carbonisation, de débarrasser le bois de l'eau qu'il renferme jusqu'au point où la dépense que cela occasionne est suffisamment couverte par l'effet utile ainsi obtenu.

Bois séché à l'air. — Si l'on expose le bois à une haute température, on parvient à le dépouiller complètement de son eau, seulement ce mode de dessiccation n'a pu, jusqu'ici, être mis en pratique, à cause de la dépense de combustible qu'il entraînerait et des grands frais qu'exigerait l'établissement d'un dispositif de dessiccation aussi spacieux que celui qui serait nécessaire. On doit donc se contenter d'amener le bois au degré de siccité que l'on nomme *séché à l'air*.

Pour atteindre ce degré de siccité — 20 p. 100 environ pour nos conditions climatériques — on met en tas le bois sous forme de rondins, de bûches, etc., et l'on abandonne les tas à eux-mêmes dans des lieux secs et aérés, jusqu'au moment de mettre le bois en œuvre, c'est-à-dire pendant 1-2 ans.

Ces tas de bois sont établis de façon qu'ils puissent être suffisamment traversés par l'air et qu'ils soient protégés autant que possible contre les précipités atmosphériques, au moyen des

bûches supérieures disposées en forme de toit, et de l'humidité du sol à l'aide des bûches inférieures placées en travers.

Suivant la teneur en humidité de l'atmosphère et le mouvement de l'air, suivant que le bois est entassé dans une coupe aérée ou dans une vallée humide ou étroite, suivant la température, suivant l'état de division du bois, son espèce, la quantité de la masse d'écorce, etc., il faut pour atteindre cet état de siccité à l'air un temps plus ou moins long.

En général, on peut dire que l'état de siccité à l'air est obtenu, lorsque le bois a été exposé deux fois à l'air de mars. Non seulement il offre alors la teneur en eau aussi faible que possible, mais encore les influences atmosphériques ont accompli un autre travail — elles ont fait tomber la majeure partie de l'écorce.

Mais ce procédé de dessiccation n'est pas sans influence sur la quantité du bois en volume ; il a produit en effet une diminution de volume, le bois se rétracte, se *tourmente* ou se *gauchit*, comme on dit habituellement.

C'est pour cela que lors de l'emmétrage du bois fraîchement abattu il faut tenir compte de la grandeur du retrait et agrandir le tas en conséquence, en donnant au mètre cube 1,10 mètre environ de hauteur, ce qui permet d'avoir la mesure exacte lorsqu'est atteint l'état de siccité à l'air.

Poids spécifique, poids du mètre cube, etc. — Bien que la masse ligneuse compacte possède par elle-même un poids spécifique supérieur à 1, le bois flotte cependant ordinairement sur l'eau, à cause de l'air qu'il renferme.

Les nombres indiquant le poids spécifique absolu n'ont que peu de valeur pour la pratique, mais il n'en est pas de même des nombres qui font connaître le poids d'un volume déterminé de bois, tel qu'il est fourni par l'industrie forestière.

Dans le commerce du bois de chauffage, l'unité en vigueur est, comme on l'a déjà dit précédemment, le mètre cubique, c'est-à-dire 1 m^3 de bois empilé, y compris les espaces vides, inévitables.

Le tableau suivant indique le poids de 1 mètre cube des différents bois.

Un mètre cube de bois pèse :

	kg.
Chêne rouvre (bois de tronc)	380
Chêne pédonculé	359
Chêne (les deux espèces mélangées) bois de tronc	371
— — — de branches	317
— — — de ramilles	277
Hêtre rouge, bois de tronc	380
— — de branches	314
— — de ramilles	304
Bouleau, bois de tronc	338
— — de tronc et de branches mélangés	332
— — de ramilles	318
— — ramilles tout à fait menues	269
Charme, bois de tronc	370
— — de tronc et branches mélangés	361
— — de ramilles	313
— — de ramilles tout à fait menues	298
Aune, bois de tronc	293
— — de tronc et de branches mélangés	291
— — de ramilles	283
Tremble, bois de tronc et bois de branches mélangés	273
Saule, — — —	285
— bois de ramilles	276
Sapin, bois de tronc	277
— — de tronc	287
— — de ramilles	312
Pin, bois de tronc	256
— — de branches	281
— — de ramilles	283

Mais ces indications numériques, en partie trop faibles, ne sont exactes pour la pratique que conditionnellement, parce que 1 mètre cube de bois offre un poids différent suivant que les morceaux sont gros ou petits et suivant que les vides qui existent à l'intérieur de la masse de bois emmétrée sont plus ou moins grands. Le poids total de la masse de bois contenue dans le mètre cube — la *teneur réelle en bois* — est directement proportionnel au chiffre du rendement en charbon, etc., et il résulte de là que cette teneur joue un rôle important dans l'achat du bois.

La teneur réelle en bois n'est pas du tout la même aussi bien pour les différentes espèces de bois que pour les mêmes espèces, et elle dépend de la siccité relative, de la forme, de la longueur et de l'épaisseur des différents morceaux de bois, du degré du retrait,

de l'habitat, de la saison, du climat, de la partie de l'arbre d'où le bois provient, de l'habileté plus ou moins grande avec laquelle le bois a été entassé et des erreurs provenant des méthodes de mesure usitées dans la pratique, méthodes qui ne sont jamais irréprochables.

La densité d'un bois dépend donc en première ligne du rapport centésimal entre les espaces creux et la substance solide à l'intérieur du bois, et dans l'appréciation de la densité les couches annuelles jouent un rôle, en tant que les espèces de bois avec couches annuelles étroites sont toujours relativemeut les plus lourdes. Mais ces principes ne peuvent pas être regardés comme fondamentaux, parce qu'ils peuvent être profondément modifiés par la différence des influences de l'habitat, de la chaleur, de la lumière, de la teneur du sol en principes nutritifs et en eau, etc. Le sol humide donne presque toujours du bois à larges couches annuelles de qualité moins bonne, et cela a lieu aussi bien pour le bois à feuilles aciculaires que pour celui à feuilles larges. Un sol fertile produit au contraire du bois à larges couches annuelles de bonne qualité, et tandis que cela s'observe surtout pour le hêtre et le chêne, le bois à feuilles aciculaires prospère moins bien dans ces conditions.

Comme on l'a déjà dit, les portions de bois prises à des hauteurs différentes de l'arbre ont aussi des densités différentes. Le bois de branches est généralement plus lourd que le bois de tige et le bois de racine — à l'exception du collet de la racine et des bois de souches riches en résine des arbres à feuilles aciculaires — est habituellement plus léger que le bois de tige et plus il est menu plus il est léger. Les excroissances en forme de loupes ou de nœuds, les cicatrices saines de plaies, les nœuds des branches, les épanchements de résine, etc., augmentent beaucoup la pesanteur. Les couches annuelles étant égales, le bois de cœur sec est généralement plus léger que l'aubier (comme dans le hêtre, le chêne) ; cependant, on observe aussi le contraire, comme dans le pin commun, ou tous les deux sont semblables, comme dans le pin maritime. De nombreuses recherches ont montré que la densité du bois des différentes parties de l'arbre diminue avec la hauteur à laquelle le bois est prélevé.

Puisqu'il n'est pas possible d'établir, pour le poids d'un mètre cube de bois empilé, des nombres pouvant servir de point d'appui relativement aux différentes influences agissant sur la densité, on est forcé, pour l'appréciation de la valeur du bois, de se baser sur les enseignements de la pratique pure.

Les nombres suivants, qui résultent de l'amalgamation de tables forestières avec des valeurs obtenues pratiquement, fournissent des points d'appui utiles pour le calcul de la teneur réelle en bois d'un mètre cube de bois empilé.

La teneur réelle en bois d'un mètre cube est égale à environ :

0,68 m³	pour le bois à brûler en bûches, 1re cl.				
0,64 —	—	—	—	2e cl.	
0,72 —	pour les rondins de brin de 100-200 mm. de diamètre.				
0,70 —	—	—	de 150-200 —	—	
0,68 —	—	de branches de 100-150 mm de diamètre.			
0,64 —	—	—	de 70-100 —	—	
0,50-0,42 m³	—	—	de 40- 80 —	—	

Mais ces nombres ne peuvent servir de base que pour l'appréciation *approximative* de la valeur, car ils dépendent non seulement du mesurage, mais encore de la diversité des diamètres des différents morceaux, de l'état de rectitude ou de courbure, de la manière dont le bois a été placé, de la présence ou de l'absence de bûches bifurquées, de l'épaisseur de l'écorce et de l'espèce du bois.

Comme les bois menus ont non seulement une teneur en masse compacte plus faible, mais qu'ils sont aussi relativement plus riches en moelle en proportion de la masse ligneuse, l'emploi de pareils bois pour la carbonisation, ne sera pas avantageux dans la plupart des cas, ne serait-ce qu'à cause de la faible grosseur du charbon qu'ils peuvent fournir.

Achat, transport et empilage du bois. — Le bois est généralement acheté sur pied ou après abatage.

Tandis que l'achat sur pied de la récolte de bois est regardé comme inadmissible dans la plupart des grandes exploitations forestières domaniales, parce qu'il rend difficile le contrôle de l'évaluation de la masse de bois et qu'il rend plutôt la fraude

possible, ce mode d'achat est fréquemment pratiqué dans les forêts privées, et pour le bois de souche ou le bois de racine il est presque toujours usité. Il est évident que ce procédé d'achat, qui repose sur la simple estimation du bois, ne peut être pratiqué que par un *connaisseur en bois tout à fait expérimenté,* qui non seulement est parfaitement au courant du cubage des bois, mais encore sait le mieux classer la récolte. Dans ce cas, et lorsque l'acheteur dispose de forces ouvrières peu chères, comme cela a lieu dans les campagnes, pendant le semestre d'hiver, qui est l'époque de l'année où le travail est le plus rare, ce moyen peut être très avantageux pour se procurer des matières premières.

Cependant, en général, on abandonne l'abatage et le classement du bois aux administrations forestières, et on leur achète le bois par voie d'enchères publiques ou bien on conclut avec elles un marché pour la livraison d'assortiments parfaitement déterminés de chaque récolte de bois.

L'apport du bois sur les lieux où il doit être empilé, c'est-à-dire aux endroits qui se trouvent à côté de routes forestières carrossables, pour en être ensuite enlevé, est effectué de façons très différentes. Tantôt le bois est traîné par des hommes ou des bêtes de somme, tantôt on a recours, aussi bien en hiver qn'en été, à des dispositifs analogues à des traîneaux, ou on emploie, comme dans la haute montagne, les glissoires ou lançoirs, ou bien le bois est flotté, et enfin on peut aussi employer avec avantage pour le transport du bois les chemins de fer forestiers.

Les masses de bois à empiler, ayant la longueur de bûches, doivent être disposées avec soin entre des supports latéraux enfoncés solidement dans le sol, et généralement, en prévision du retrait qui résultera du séchage on donne au tas un excès de hauteur de 10 centimètres.

Le bois de branches et le bois de ramilles sont ordinairement mis en fagots ou emmétrés, mais on a presque toujours coutume d'emmétrer les gros rondins.

Un fagot a une longueur de 1 mètre et 1 mètre de circonférence, et les fagots sont vendus au cent.

Le bois de souche, débité à la main ou à l'aide d'explosifs est également emmétré, opération dans laquelle il faut apporter un

soin particulier, et on emploie comme mesure non pas 1 000 millimètres de longueur, 1 000 millimètres de hauteur et 1 000 millimètres de largeur, mais 2 000 millimètres de longueur, 1 000 millimètres de hauteur et 500 millimètres de largeur, parce que cela permet de reconnaître plus facilement les vides qui ont pu être laissés lors de l'empilage.

Pour ce bois, le triage doit aussi être fait avec soin, de façon à ne pas mettre ensemble du bois pourri et du bois sain.

L'empilage et éventuellement l'acceptation par l'administration forestière ayant eu lieu, le bois est transporté des lieux d'enlèvement dans la cour de la fabrique et là il est mis en gros tas et abandonné à lui-même jusqu'au moment de son emploi. Ce transport est effectué dans la plupart des cas à l'aide de chariots à bois; cependant on se sert aussi avec avantage, dans les grandes exploitations, de chemins de fer forestiers, de chemins de fer ordinaires ou encore de cours d'eau, moyens qui tous atténuent notablement les frais de transport.

Mais, dans la généralité des cas, le transport a lieu par traction animale et naturellement on choisit pour cela les saisons dans lesquelles les routes sont fermes et les salaires à bon marché.

Dans la cour de la fabrique, le bois est ensuite mis en gros tas et abandonné à lui-même, de façon qu'il acquiert le degré de siccité à l'air.

En même temps, on fait un nouveau triage, en refendant et nettoyant les bûches et surtout mettant de côté le bois pourri, parce qu'il fournit un rendement moindre aussi bien en produits de distillation qu'en charbon, et que l'on a aussi à craindre que pendant le temps que la provision de bois est ainsi conservée (de 1 à 2 ans) les morceaux de bois pourris ne communiquent au bois sain une tendance particulière à s'altérer.

Le bois abattu dans le semestre d'hiver, débité en rondins de 1 mètre de longueur, se conserve de lui-même sans aucune autre préparation, pendant plusieurs années, s'il est empilé à l'air libre dans une cour à sol non humide en séries de tas de 3 à 5 mètres de hauteur orientés de l'est à l'ouest, en ayant soin de laisser entre les séries des passages d'environ 1,50 mètre de largeur.

Bien qu'un dépôt de bois établi dans de pareilles conditions nor-

males soit autant que possible assuré contre toute altération, les provisions entassées peuvent cependant être endommagées par certains insectes et par la pourriture.

Les maladies du bois causées par la pourriture, comme la roulure, la carie du cœur, la pourriture sous l'écorce ou pourriture blanche, la pourriture verte, la pourriture traumatique, le développement de champignons (des genres Merulius et Polyporus) à la surface du bois, dont nous devons la connaissance exacte aux remarquables travaux du professeur R. Hartig[1], se manifestent généralement à leur début par l'apparition d'une coloration bleue.

D'après Hartig, la cellule végétale subit alors une modification profonde, accompagnée de formation d'eau, d'alcool, d'huiles essentielles, etc.; la matière incrustante est partiellement résorbée et une partie de la cellulose disparaît également, et il reste une masse gommeuse, ou bien il y a destruction totale du tissu cellulaire avec production d'espaces creux.

Avec un pareil bois, dont la masse est réduite et altérée, on ne peut pas s'attendre à avoir le rendement que fournit le bois normal et sain, et on obtiendra aussi un charbon se délitant facilement, qui indique également une altération du bois.

Il est donc absolument indispensable de ne soumettre à la carbonisation qu'un bois sec et sain, avec une teneur en cellulose aussi élevée que possible, si l'on ne veut pas s'exposer à des mécomptes.

Autres matières premières pour la carbonisation du bois : chaux vive, acide sulfurique, combustibles. — Les autres matières premières nécessaires pour la carbonisation du bois, c'est-à-dire pour le traitement des produits de la distillation, comme la chaux vive, l'acide sulfurique et autres produits chimiques, n'occupent qu'une place très secondaire et elles sont traitées — autant que cela est nécessaire — dans la partie analytique de cet ouvrage.

Les combustibles jouent au contraire un rôle important, et leur choix fait avec une certaine économie, ainsi que l'utilisation aussi complète que possible des calories renfermées dans le combus-

[1] *Lehrbuch der Baumkrankheiten*, Berlin, 1889.

tible ont naturellement une grande influence sur le profit que l'on doit obtenir.

Comme le bon choix du combustible, ainsi que son emploi judicieux sont les premières conditions générales pour *toutes* les entreprises industrielles, nous pouvons nous dispenser de nous étendre sur ce sujet, d'autant plus qu'il existe sur les combustibles des ouvrages technologiques spéciaux.

CHAPITRE III

MODIFICATIONS CHIMIQUES ÉPROUVÉES PAR LE BOIS SOUMIS A LA DISTILLATION SÈCHE

Après nous être occupé dans le chapitre précédent de l'industrie de la carbonisation du bois en général et de la matière première, ainsi que des propriétés de celle-ci, étudions maintenant les changements qu'éprouve le bois lorsqu'on le chauffe à l'abri de l'air, c'est-à-dire lorsqu'on le soumet à la distillation sèche. Nous savons que le bois se compose principalement de cellulose et d'eau, de sorte que parmi les éléments chimiques il ne renferme presque que de l'hydrogène, du carbone et de l'oxygène.

Distillation sèche du bois. — Si l'on chauffe le bois, dans une cornue, il se dégage d'abord, la chaleur étant au début peu intense, l'eau contenue dans le bois. La température augmentant, on voit le bois prendre une coloration brune et maintenant on peut déjà constater, dans les produits aqueux qui passent à la distillation, la présence d'acide acétique et de goudron. Mais non seulement le changement de couleur du bois et l'apparition des produits que l'on vient de nommer, qui ne préexistaient pas dans le bois, mais encore l'apparition de corps gazéiformes indiquent que sous l'influence de ce chauffage la molécule cellulose éprouve une altération profonde.

L'hydrogène et l'oxygène de la molécule cellulose se séparent, ils s'unissent partie entre eux, partie avec une portion de carbone, en donnant naissance à des combinaisons de ce dernier élément, qui, à leur tour, par d'autres unions et condensations ou par des décompositions secondaires, forment de nouvelles catégories de corps. Il se produit ainsi un certain nombre de produits gazéi-

formes, liquides et solides, d'après des processus qui sont encore à peu près complètement entourés d'obscurité. Le bois relativement riche en oxygène, ce qui le différencie des houilles qui sont pauvres en cet élément, fournit à la distillation surtout des produits riches en oxygène de la série du méthane, en admettant que la carbonisation soit effectuée à une température relativement basse et élevée peu à peu à 400-450° environ.

L'observation de certaines températures et avant tout un *chauffage parfaitement uniforme des appareils de carbonisation* exercent une influence considérable sur les rendements, de sorte que l'on est tout à fait maître d'agir sur le rendement dans un sens ou dans l'autre. Une haute température et un travail rapide donnent toujours beaucoup de gaz, avec des quantités relativement faibles d'acide acétique, d'esprit de bois et de charbon, tandis qu'une carbonisation lente à basse température fournit relativement peu de gaz, mais des quantités abondantes d'acide acétique, d'esprit de bois et de charbon.

Le premier procédé était autrefois employé lorsque le gaz au bois, préparé d'après la méthode de Pettenkofer, avait encore de l'importance. Mais la distillation sèche du bois en vue de l'obtention d'acide acétique et d'esprit de bois exige une carbonisation lente, effectuée à une température modérée.

Les recherches suivantes, effectuées par Violette, sur l'influence de la température sur la quantité et la qualité des produits fournis par la distillation du bois, montrent nettement le rôle important que joue la température dans la carbonisation du bois. (Voy. les tableaux des pages 41 et 42).

Ces expériences prouvent qu'une température de 450° environ devrait être suffisante pour la carbonisation du bois, et dans le fait la température à laquelle dans la pratique est effectuée la carbonisation n'est pas en moyenne beaucoup supérieure à 400°.

Tandis que Violette dans ses expériences était à même d'exposer le bois à une température graduellement croissante, cela n'est guère possible dans la pratique, parce que, après la distillation d'une certaine quantité de bois et l'extraction et la mise à couvert aussi rapides que possible du charbon qui se trouve dans le cylindre de carbonisation, on charge sans perte de temps

Recherches de Violette sur les changements éprouvés par le bois aux hautes températures.

Nos	PERTE DE POIDS du bois après dessiccation à 150° C.	TEMPÉRATURE à laquelle le bois a été exposé en degrés centigrades.	SUBSTANCES volatiles dégagées par 100 parties en poids de bois exempt d'eau.	RÉSIDU laissé dans le vase distillatoire par 100 parties de bois exempt d'eau.	
1	15,00	160	2,00	98,00	
2	17,17	170	5,45	94,55	
3	14,04	180	11,41	88,59	Fumerons.
4	14,36	190	18,01	81,99	Fumerons.
5	17,28	200	22,90	77,10	Fumerons.
6	15,40	210	26,86	73,14	Fumerons.
7	15,80	220	32,50	67,50	Fumerons.
8	12,73	230	44,63	55,37	Fumerons.
9	15,58	240	49,21	50,79	
10	13,16	250	51,33	49,57	
11	14,76	260	58,77	40,23	
12	12,91	270	62,86	37,14	
13	14,94	280	63,84	36,16	Charbon roux.
14	14,43	290	65,91	34,09	Charbon roux.
15	13,69	300	66,39	33,61	Charbon roux.
16	12,54	310	67,13	32,87	Charbon roux.
17	12,52	320	67,77	32,23	Charbon roux.
18	14,48	330	68,23	31,77	Charbon roux.
19	14,38	340	68,47	31,53	
20	16,37	350	70,34	29,66	
21	12,98	432	81,13	18,87	Charbon noir.
22	13,90	1 023	81,25	18,75	Charbon noir.
23	13,90	1 100	81,60	18,40	Charbon noir.
24	13,84	1 250	82,06	17,94	Charbon noir.
25	14,60	1 300	82,54	17,46	Charbon noir.
26	14,60	1 500	82,60	17,31	Charbon noir.
27	14,60	Point de fusion du platine.	85,00	15,00	Charbon noir.

une nouvelle quantité de bois dans le cylindre encore *chaud* de l'opération précédente, qui est préservé presque contre tout refroidissement par la chaleur radiante des briques au rouge sombre, dont le foyer est formé. Après la fermeture du cylindre, il règne bientôt dans ce dernier une température supérieure à 150°, c'est-à-dire que la déshydratation et la carbonisation partielle du bois ne se font pas chacune au moment voulu, mais simultanément, comme il est facile de le reconnaître à l'apparition de produits gazéiformes presque aussitôt après le chargement.

Suivons maintenant ce processus de la carbonisation, tel qu'il se passe en grand.

Recherches de Violette sur la composition chimique des charbons obtenus à différentes températures.

Nos	TEMPÉRATURE à laquelle le bois a été exposé. Degrés centigrades.	100 PARTIES DES RÉSIDUS RESTÉS DANS LES VASES DISTILLATOIRES ONT DONNÉ :			
		Carbone.	Hydrogène.	Oxygène, azote, perte.	Cendre.
1	150	47,5105	6,1200	46,2900	0,0800
2	160	47,6055	6,0645	46,2710	0,0850
3	170	47,7750	6,1950	45,9535	0,0980
4	180	48,9360	5,8400	45,1230	0,1170
5	190	50,6145	5,1150	44,0625	0,2215
6	200	51,8170	3,9945	43,9760	0,2265
7	210	53,3735	4,9030	41,5380	0,2000
8	220	54,5700	4,1505	41,3936	0,2170
9	230	57,1465	5,5080	37,0470	0,3145
10	240	61,3070	5,5070	32,7055	0,5150
11	250	65,5875	3,8100	28,9670	0,6320
12	260	67,8905	5,0380	26,4935	0,5595
13	270	70,4535	4,6415	24,1920	0,8555
14	280	72,6395	4,7050	22,0975	0,5680
15	290	72,4940	4,9810	21,9290	0,6100
16	300	73,2360	4,2540	21,9620	0,5690
17	310	73,6330	3,8295	21,8125	0,7440
18	320	73,5735	4,8305	21,0860	0,5185
19	330	73,5515	4,6260	21,3330	0,4765
20	340	75,2020	4,4065	19,9620	0,4775
21	350	76,6440	4,1360	18,4415	0,6130
22		81,6435	1,9610	15,2455	1,1625
23	432	81,9745	2,2975	14,1485	1,5975
24	1 020	83,2925	1,7020	13,7935	1,2245
25	1 110	88,1385	1,4150	9,2595	1,1990
26	1 350	90,8110	1,5835	6,4895	1,1515
27	1 500	94,5660	0,7395	3,8406	0,6640
28	Au-dessus de 1 500°.	96,5170	0,6215	0,9360	1,9455

Forme sous laquelle est pratiquée industriellement la distillation sèche. — Un cylindre ou cornue en fer fermé de tous côtés, établi dans un four et entouré extérieurement par les gaz d'un foyer (voy. les figures 4 et 5, p. 53 et 54), est en communication avec un réfrigérant et nous supposerons que le charbon incandescent d'une opération précédente vient d'être retiré du cylindre, que par conséquent les parois de la cornue se trouvent au rouge sombre très modéré.

Nous remplissons la cornue avec du bois fendu et ensuite nous

fermons la porte immédiatement. Au bout de 5 à 10 minutes seulement, le col de la cornue s'échauffe, ce qui indique le commencement du processus de la carbonisation. Au bout de très peu de temps, nous voyons sortir du réfrigérant le premier distillatum et en même temps apparaissent, bien qu'en faible quantité, des produits gazéiformes. Cette apparition simultanée de produits liquides, contenant déjà un peu d'acide et de gaz presque immédiatement après le chargement du bois dans la cornue, montre que dans le processus de la distillation du bois en grand l'eau ne se dégage pas tout d'abord, et que la carbonisation ne commence pas seulement après, mais qu'il se produit aussitôt une décomposition profonde de *certaines* parties du bois plus directement exposées à l'action de la chaleur, par conséquent des masses de bois qui sont en contact direct avec les parois surchauffées des cornues. Toutefois, au début, il ne se forme qu'un distillatum peu acide, à peine accompagné de traces de goudron. A mesure que se prolonge le chauffage, les gaz augmentent, la teneur en acide du distillatum aqueux devient de plus en plus grande, la coloration devient plus foncée et la teneur en goudron du distillatum s'accroît également. Finalement, au bout de 24 heures environ (avec une charge d'environ 2 m^3), le distillatum cesse peu à peu de couler, le dégagement gazeux devient plus faible, le col de la cornue se refroidit — ce qui indique que le processus est achevé.

Nous enlevons le feu qui se trouve sous la cornue et ensuite nous ouvrons la porte qui ferme celle-ci, ce qui généralement donne lieu à l'inflammation du charbon. Ce dernier est vidé aussi rapidement que possible dans des caisses en fer, dans lesquelles on le laisse refroidir après les avoir hermétiquement fermées, et la cornue est prête pour recevoir une nouvelle charge de bois.

Produits de la carbonisation du bois. — Dans ce processus de la distillation sèche du bois, on obtient donc :

1. Du gaz de bois;
2. Un distillatum aqueux, le vinaigre de bois;
3. Du goudrou de bois;
4. Du charbon de bois.

Gaz de bois. — La composition des gaz du bois a été mise en évidence par les analyses effectuées par F. Fischer à différentes périodes de la distillation; les résultats de ces analyses sont groupés dans le tableau suivant :

Première série d'expériences.

DURÉE de la distillation. Heures.	COMPOSITION DES GAZ DU BOIS P. 100						
	Acide carbonique.	Oxyde de carbone.	Méthane.	Ethylène.	Hydrogène.	Azote.	Oxygène.
3	58,69	31,29	3,94	traces	3,87	1,23	traces
4	61,90	30,10	—	—	—	—	traces
5	62,00	32,50	—	—	—	—	—
7	59,80	31,90	—	—	—	—	—
8	57,48	34,52	4,67	0,45	2,87	traces	—
9	58,50	33,80	—	—	—	—	—
10	57,90	35,10	—	—	—		—
11	55,60	34,38	5,12	0,32	3,90	traces	—
15	64,68	30,32	2,43	0,69	1,21	traces	—
Deuxième série d'expériences.							
17	56,94	36,22	2,41	traces	3,94	traces	—
19	60,80	30,40	—	—	—	—	—
20	61,22	—	—	—	—	—	—
21	59,20	31,10	—	—	—	—	—

Le gaz se dégageant d'une deuxième série de cornues, dans lesquelles la distillation était déjà près de sa fin, offraient la composition suivante.

	Durée de la distillation en heures.			
	17	19	20	21
Acide carbonique	56,94	60,8	61,22	59,2 p. 100
Oxyde de carbone	36,22	30,4	—	31,1 —
Méthane	2,41	—	—	— —
Éthylène	Traces	—	—	— —
Hydrogène	3,94	—	—	— —
Azote	Traces	—	—	— —

Autrefois, on laissait ces gaz se dégager dans l'atmosphère; mais maintenant, afin d'utiliser leur pouvoir calorifique, qui est assez élevé, on les amène, à l'aide de dispositifs particuliers, dont la

description sera donnée plus loin, au-dessous des cornues, et là on les brûle, réalisant ainsi une économie de charbon.

Vinaigre de bois et goudron de bois. — Le vinaigre de bois brut, le distillatum aqueux de la carbonisation du bois, renferme une énorme quantité de produits, parmi les plus importants desquels on a jusqu'à présent signalé ou isolé les suivants :

Acide formique. — acétique. — propionique. — butyrique. — valérianique. — caprique. — crotonique. — angélique. — pyromucique.	Voy. : ANDERSON, *Chem. News*, t. XIV, p. 257. BARRÉ, *Comptes rendus*. t. LXVIII, p. 1222. KRÆMER et GRODSKY, *Berichte der chem. Gesellschaft*, t. XI, p. 1356.
Alcool méthylique.	Voy. : BOYLE, in KOPP, *Geschichte der Chemie*, t. IV, p. 329. TAYLOR, *Philosophical Magazine*, t. LX, p. 315, *Annalen der Chemie*, t. XV, p. 1.

Alcool allylique	Diméthylacétal
Aldéhyde	Valérolactone
Furfurol	Acétate de méthyle
Méthylfurfurol	Pyrocatéchine
Acétone	Pyroxanthine
Méthyl-éthylcétone	Ammoniaque

Méthylamine, diméthylamine et triméthylamine.

Indépendamment de ces produits, le vinaigre de bois, et surtout le goudron de bois, contiennent encore les corps suivants :

Benzène	Cymène
Toluène	Rètène
Xylène	Chrysène
Cumène	Paraffine,

en outre, de la créosote qui se compose d'un mélange de différents corps : phénol, paracrésol, métaxylénol, gaïacol, crésol, éthers diméthylique du pyrogallol, du méthylpyrogallol et du propylpyrogallol; enfin, on trouve aussi les corps suivants :

Eupione	Mésite	Capnomore
Picamare	Pittacalle	Cédriret.

Charbon de bois. — Indépendamment des gaz du bois et du vinaigre de bois, il se forme avec le goudron, comme quatrième produit de la distillation du bois, du charbon, qui reste dans la cornue et dont la quantité s'élève presque toujours à 24 p. 100 du poids du bois; ce charbon renferme de 85 à 90 p. 100 de carbone, ainsi que de l'hydrogène, de l'oxygène et des quantités variables d'eau et de matières minérales (cendre).

L'industrie de la carbonisation du bois ne s'occupe aucunement d'isoler toutes les combinaisons contenues dans le distillatum liquide que nous venons de nommer; son activité productrice ne s'étend qu'aux produits qui peuvent devenir des objets de consommation, comme le charbon de bois, le pyrolignite de chaux, l'acide acétique, l'acétone, l'esprit de bois, l'essence de térébenthine, le goudron de bois, les huiles de goudron de bois et la créosote.

Comme on l'a déjà dit, la carbonisation du bois fournit le *charbon de bois* comme produit directement vendable, tandis que les autres corps sont contenus partie dans le *vinaigre de bois brut*, partie dans le *goudron*. Le traitement du vinaigre de bois et du goudron en vue de l'isolement des produits commerciaux commence par la séparation mécanique du goudron d'avec le vinaigre de bois. Par suite de la différence des poids spécifiques des deux produits, cette opération est d'une exécution facile. Le *vinaigre de bois brut*, dépouillé du goudron par clarification, constitue un liquide brun plus ou moins foncé, d'une forte odeur empyreumatique et qui, suivant qu'il provient de bois à feuilles larges ou de bois à feuilles aciculaires, renferme :

5 — 10	p. 100	environ	d'acide acétique
0,1 — 0,2	—	—	d'acétone
1,5 — 3	—	—	d'esprit de bois
6 — 10	—	—	de goudron
87 — 77	—	—	d'eau et autres éléments secondaires.

Pour obtenir ces produits, on distille le vinaigre de bois et on conduit les vapeurs qui se dégagent dans un lait de chaux, qui se trouve dans une chaudière en communication avec un réfrigérant. En traversant le lait de chaux, l'acide acétique se combine avec celle-ci, tandis que la majeure partie des vapeurs aqueuses

et toutes les vapeurs d'esprit de bois, ainsi que les autres produits non acides, mais volatils, se rendent dans le réfrigérant et s'y condensent. Par cette opération, on décompose donc le vinaigre de bois brut en :

1. Goudron, qui reste comme résidu dans l'appareil distillatoire et sert comme combustible.

2. Une solution aqueuse à 15 p. 100 environ de pyrolignite de chaux, solution qui est évaporée.

3. Une solution aqueuse d'esprit de bois à 6-10 p. 100 environ, condensée par le réfrigérant (flegmes méthyliques).

La solution de pyrolignite de chaux fournit par évaporation et dessiccation subséquente le produit désigné sous le nom de *pyrolignite* ou *acétate de chaux gris*, contenant 80-84 p. 100 d'acétate de calcium et qui est employé comme matière première pour la fabrication de l'acide acétique et de l'acétone. La solution d'esprit de bois brute est transformée, par rectification dans des appareils à colonne, en un distillatum renfermant environ 80 p. 100 d'esprit de bois, qui constitue l'*esprit de bois brut commercial.*

La majeure partie du *goudron* séparée mécaniquement de l'acide pyroligneux brut contient, outre les éléments du brai de goudron de bois, des huiles de goudron légères et lourdes, ainsi qu'une quantité plus ou moins grande d'acide pyroligneux brut. Le plus souvent, on se contente d'expulser du goudron par distillation les parties aqueuses (vinaigre de bois et esprit de bois), pour livrer ensuite directement au commerce le goudron anhydre qui reste.

Le goudron de bois brut contient en moyenne :

20	p. 100	environ de vinaigre de bois et d'esprit de bois,
5	»	d'huile de goudron légère.
10	»	d'huile de goudron lourde.
60	»	de brai,

que l'on peut isoler par distillation à feu nu.

Ces indications sont spécialement applicables aux produits bruts de la distillation des bois à feuilles larges. Les produits obtenus par la distillation des bois à feuilles aciculaires riches en résine renferment, outre l'acide pyroligneux et le goudron, de grandes quantités de produits analogues aux terpènes, qui dissolvent le

goudron, et comme cette dissolution est plus légère que l'eau, le goudron, lors de la clarification de l'acide pyroligneux brut, ne se dépose pas au fond du vase, mais monte à la partie supérieure et forme une couche huileuse surnageant le vinaigre de bois brut. Le distillatum brut des bois à feuilles aciculaires est, en vue de l'obtention de l'acide pyroligneux, du goudron et de l'essence de térébenthine, traité de la manière suivante : On sépare d'abord mécaniquement le vinaigre de bois et la solution de goudron, on traite ensuite le vinaigre de bois comme il a été dit précédemment et finalement on sépare l'essence de térébenthine [1] de la solution par injection de vapeur directe et on la condense; on obtient comme *résidu* le goudron de pin.

[1] [Cette essence, désignée en Allemagne sous le nom de d'*huile de pin* (*Kienöl*), contient, outre l'essence de térébenthine, des huiles légères de goudron. Elle offre une couleur jaunâtre et une odeur empyreumatique. Elle est employée dans la préparation des couleurs à l'huile, des matières lubréfiantes, pour dissoudre la cire et pour la dilution des vernis, etc.]

CHAPITRE IV

DISPOSITION DES USINES DE CARBONISATION DU BOIS ET CONDUITE DE L'OPÉRATION

A. — Carbonisation des bois à feuilles larges.

1. Dans des cornues horizontales.

Avant de nous occuper des détails de la carbonisation des différents bois, des rendements et du traitement des produits de la distillation, nous chercherons d'abord à donner une idée générale de

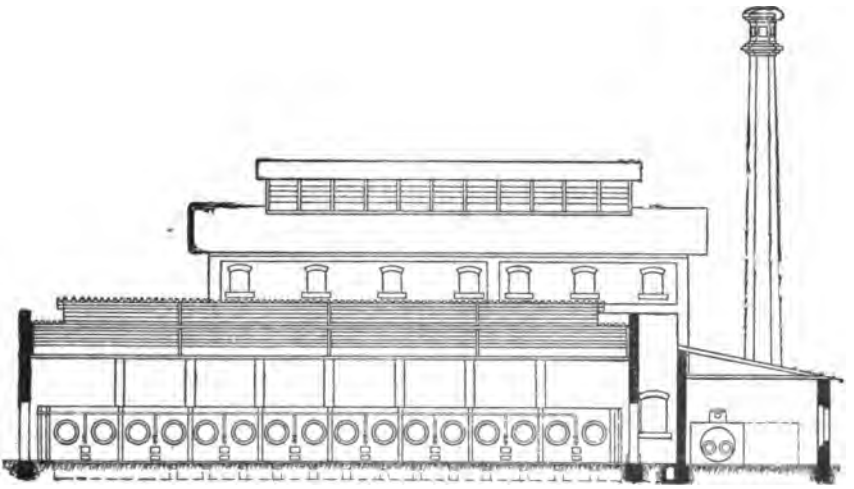
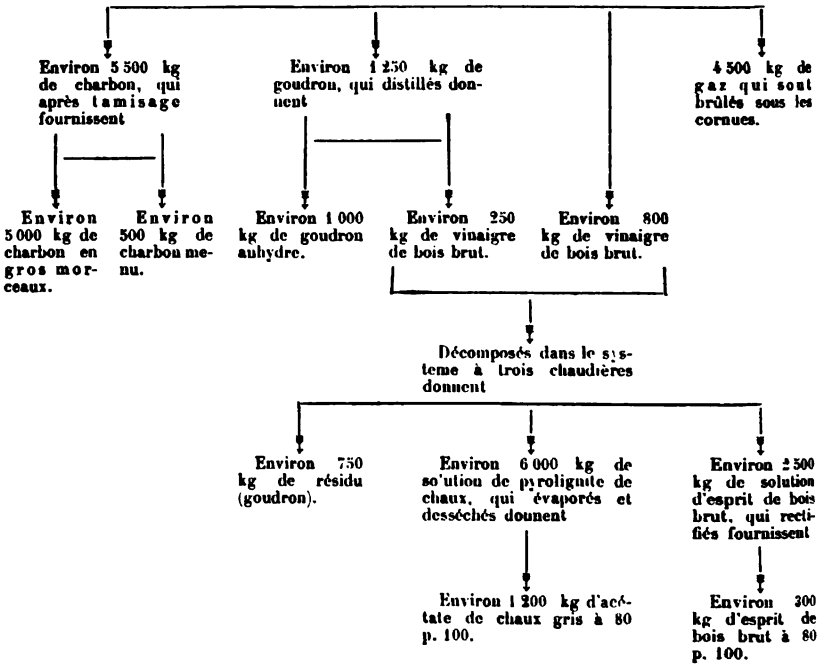


Fig. 1. — Usine de carbonisation pour le traitement des bois à feuilles larges ; coupe longitudinale suivant AB (fig. 2).

la disposition d'une usine de carbonisation du bois et de la manière dont le travail y est conduit ; dans ce but, nous nous transporterons dans une grande fabrique travaillant par jour 50 mètres

cubes de bûches de hêtre, afin d'y suivre sur place le traitement du bois jusqu'aux produits commerciaux finis, et pour cela nous prendrons pour base le schéma suivant, indiquant la succession des différentes opérations, et la disposition de l'usine représentée par les figures 1, 2 et 3.

50 m³ de bois de hêtre séché à l'air donnent par jour (24 heures) :



Dans les figures 1, 2 et 3, *a* est la chaudière à vapeur ; *b*, *b*..... sont les cornues de distillation du bois au nombre de seize, avec les seize réfrigérants correspondants *e*, *e*..... ; d_1 à d_7 sont les cuves à vinaigre, e_1, e_2 et e_3 et f_1, f_2 et f_3 des appareils distillatoires avec leurs réfrigérants e_4 et f_4 ; *g* est un réservoir à esprit de bois, *h* un appareil rectificateur pour l'esprit de bois brut, *i* un condensateur et *k* un réfrigérant ; *l* est un bac à lait de chaux, *m* un filtre-presse, n_1 et n_2 sont des réservoirs à lessives ; *o* est une cuve de dépôt, *p* une cuve pour le filtratum ; q_1 à q_4 sont des chaudières évaporatoires ; *r* est une pompe à eau, *s* une pompe à vinaigre, *t* une cuve à eau.

Tout près de la gare de la petite ville forestière, où nous nous

sommes rendu par chemin de fer pour visiter la fabrique, se trouve l'usine de carbonisation, établie sur le bord d'un petit cours d'eau. Nous prenons ensuite la voie ferrée conduisant à la fabrique et avant que nous apercevions celle-ci, sa présence se révèle de la façon la plus nette par l'odeur empyreumatique tout à fait caracté-

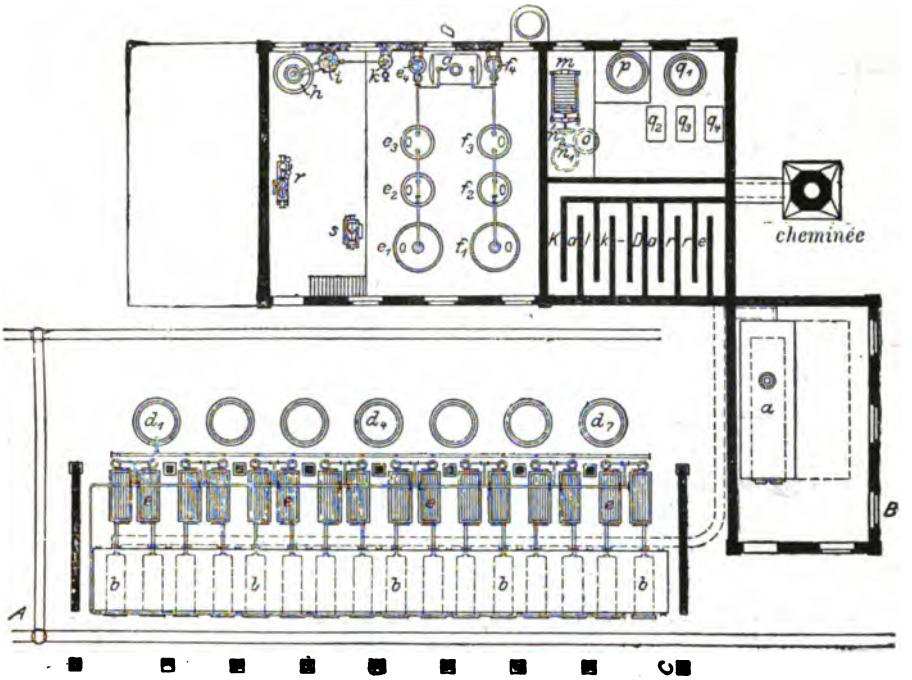


Fig. 2. — Usine de carbonisation pour le traitement des bois à feuilles larges; plan·

ristique dont l'air est chargé. Étant descendu dans la grande cour de la fabrique, nous voyons d'énormes dépôts de bois empilés, c'est le parc au bois de la fabrique.

Parc au bois. — Là sont déposés 10 000-16 000 mètres cubes de bois empilés en longues séries ayant souvent 6-7 mètres environ de hauteur et séparées les unes des autres par des intervalles destinés au passage de l'air ; le bois est ainsi abandonné à lui-même jusqu'à ce qu'il ait atteint l'état de siccité à l'air. Mais ce n'est pas encore toute la richesse en bois de la fabrique, comme notre guide nous le fait remarquer, car, le bois ayant coutume de rester en

dépôt pendant un an et demi avant d'être employé, il faut pour un traitement journalier de 50 mètres cubes toujours avoir à sa disposition environ 25 000 mètres cubes. Le reste est encore dans la forêt. Les chariots à bois, que les ouvriers travaillant dans la cour viennent de décharger, pour empiler le bois dans le dépôt, vont chercher de nouvelles charges aux dépôts forestiers. Lorsque c'est possible, on effectue ce transport dans les saisons où les routes sont fermes et où l'on peut avoir à bon marché les attelages et les hommes. Si une usine de carbonisation s'est chargée d'abattre une coupe de bois déterminée, afin de la carboniser, on

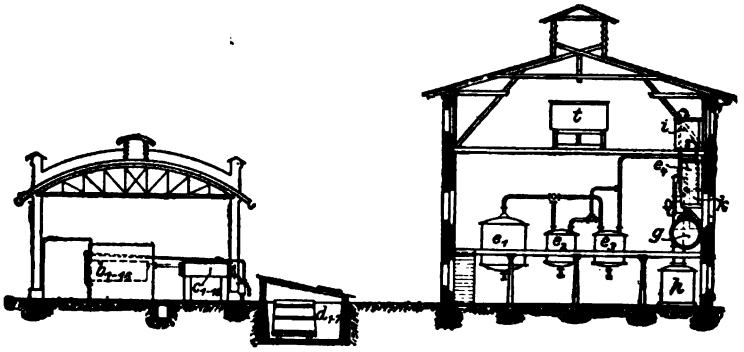


Fig. 3. — Usine de carbonisation pour le traitement des bois à feuilles larges; coupe verticale suivant CD (Fig. 2).

se sert, pour se procurer le bois à bon marché de chemins de fer de campagne ; cependant, comme on l'a déjà dit, on a généralement recours pour les faibles distances à des chariots et pour les grandes distances aux chemins de fer ou aux voies fluviales.

Le bois qui arrive dans la cour de la fabrique est un peu refendu, afin d'éliminer les branches saillantes, etc., et il est ensuite placé dans le dépôt. Les tas de bois, qui ont suffisamment séjourné à l'air, sont traités suivant l'ordre dans lequel ils ont été établis. Nous voyons, sur le sommet d'un tas, des ouvriers s'occupant avec ardeur à faire tomber le bois, en le faisant rouler ou le projetant sur le sol, où il est reçu par d'autres hommes et empilé sur des wagonnets à bois, qui contiennent la charge d'une cornue (environ 2 mètres cubes) et qui, comme cela a lieu pour les chemins de fer de campagne, sont poussés à la main sur des rails dans le bâtiment aux cornues.

Bâtiment des cornues. — Nous suivons un pareil wagonnet à bois et nous nous trouvons bientôt devant un long bâtiment ouvert des deux côtés, qui est couvert d'un toit en tôle ondulée voûté et muni d'une série longitudinale de sur-faîtes ; ce bâtiment est en outre pourvu sur les deux côtés correspondant aux pignons de grandes portes de sortie. En entrant dans le bâtiment des cornues, nous voyons un long four, dans lequel on aperçoit les portes de fermeture des seize cornues qui y sont établies. Ces cornues sont des cylindres en fer doux soudé de 1 mètre de diamètre et 3 mètres de longueur ; elles sont munies d'un panier

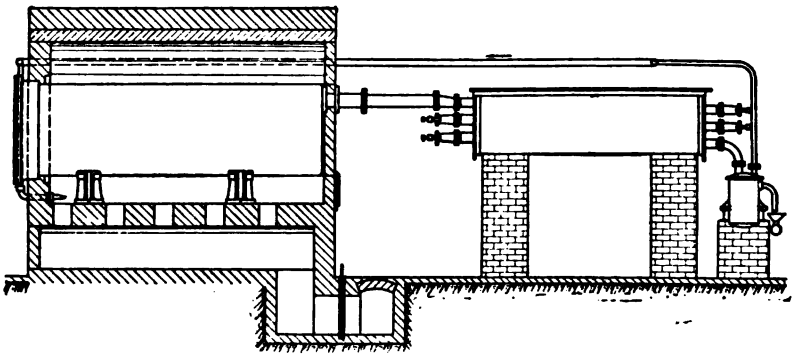


Fig. 4. — Four à deux cornues horizontales (avec réfrigérant et conduite amenant les gaz dans le foyer); coupe longitudinale.

mobile occupant le tiers de la longueur des cornues et glissant sur des rails ; comme nous le verrons plus loin, ce panier est destiné à rendre plus rapide le tirage du charbon. Deux cornues ont un foyer commun, de sorte que chaque groupe de deux cornues forme à proprement parler un four particulier (voy. les figures 4 et 5). Afin de mieux utiliser et de mieux conserver la chaleur, les huit fours sont réunis dans *un seul* four, qui est armé d'ancrages en fer.

Les cornues reposent dans le four sur des supports en fer et sont libres de tous côtés; elles sont séparées de la grille qui se trouve entre elles deux par de hautes cloisons verticales (fig. 5), afin que leurs parois ne puissent pas être touchées par les flammes et les cornues ne sont chauffées que par les gaz de combustion sans flamme. Nous nous approchons du regard recouvert d'une plaque de mica dont le four est pourvu et nous voyons comment les flammes s'élevant de la grille, flammes fournies par le com-

bustible et par les gaz du bois produit dans les cornues et ramenés dans le foyer, montent en serpentant dans la cuve formée par les deux ponts de chauffe. Ces ponts de chauffe s'élevant à une faible distance au-dessous de la voûte des deux cornues, les gaz chauds exempts de flamme, se partageant à droite et à gauche, ne peuvent arriver aux cornues que par les fentes longitudinales ainsi formées et ils les enveloppent alors uniformément dans toute leur périphérie, ce dont dépendent le rendement et la résistance des cornues. Finalement, les gaz se dégagent au-dessous de la cornue

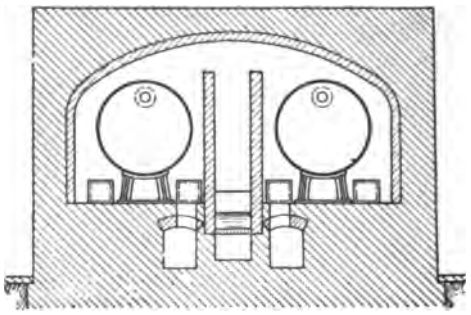


Fig. 5. — Four à deux cornues horizontales: coupe transversale.

dans le rampant muni d'un registre et de là dans la cheminée. Notre guide nous fait remarquer que, d'après sa longue expérience, c'est le meilleur mode de chauffage pour les cornues horizontales, car celles-ci sont chauffées presque comme dans un bain d'air, ce qui non seulement permet d'obtenir une température intérieure uniforme, mais encore de prolonger beaucoup la durée des cornues.

La distillation dans une cornue étant achevée, on amène devant celle-ci une caisse en fer destinée à recevoir le charbon et dans laquelle on le laisse refroidir. Afin que, une fois la caisse remplie de charbons incandescents, sa fermeture hermétique ne souffre aucun retard, on a eu soin de préparer, avant l'ouverture de la cornue, l'argile qui doit servir à produire la fermeture hermétique.

Tirage du charbon. — La conduite amenant les gaz des cornues dans le foyer est maintenant fermée au moyen des robinets

dont elle est munie, et l'étrier de fermeture de la lourde porte en fonte de la cornue est ensuite dévissé et la porte ouverte à l'aide d'un crochet, opération pour laquelle deux hommes sont nécessaires. Cela fait, trois hommes saisissent aussitôt à l'aide de tiges de fer le panier qui se trouve dans la cornue et le tirent en avant. Une vapeur blanche irritante provoquant les larmes s'échappe de la cornue à peine incandescente, et à travers cette vapeur nous voyons se produire, par suite du contact avec l'air, l'inflammation du charbon, qui est éteint immédiatement par projection d'un jet d'eau. Ce mouvement en avant du panier fait déjà tomber la majeure partie du charbon dans la caisse ou étouffoir placée au-dessous, le reste est retiré à l'aide de crochets et le couvercle de l'étouffoir est immédiatement remis en place et luté avec de l'argile.Tout danger d'une nouvelle inflammation du charbon, qui se traduirait par une perte, est maintenant passé, et l'étouffoir est transporté dans le local où doit avoir lieu le refroidissement du charbon.

Chargement des cornues. — Sans perdre de temps, les ouvriers repoussent le lourd panier en fer dans la cornue, ils retirent les derniers restes de charbon, puis ils s'assurent que le col de la cornue n'est pas obstrué par du goudron transformé en coke, etc., et ensuite ils enlèvent l'ancienne argile desséchée ayant servi à produire la fermeture hermétique de la cornue. Dès que ces différentes opérations sont terminées une nouvelle charge de bois est introduite dans la cornue. Deux ouvriers saisissent les bûches qui se trouvent sur le wagonnet à bois, amené tout près de la cornue, et ils les lancent avec beaucoup d'adresse vers la partie postérieure de la cornue. Une deuxième couche de bois est chargée de la même façon et ce n'est que la série antérieure des bûches qui est entassée avec un certain ordre. Maintenant, on ferme la porte et on la lute avec de l'argile, puis on ranime le feu, en faisant arriver dans le foyer le gaz des cornues, et on reconnaît peu de temps après, au col de la cornue qui s'est déjà réchauffé, que le processus de la distillation a déjà recommencé.

Séchoir pour l'acétate de chaux. — Un escalier nous conduit

maintenant sur le four lui-même, dont la surface est recouverte tout entière de plaques de fonte, sur lesquelles nous apercevons une masse pâteuse brun noirâtre, ainsi que des portions de masses grises, friables, qu'on retourne avec activité. Nous nous trouvons sur le séchoir de l'acétate de chaux, qui est chauffé sans frais par la chaleur rayonnante de la maçonnerie. Les masses brunes ne sont autre chose que l'acétate de chaux encore humide, tel qu'il est fourni par les chaudières évaporatoires, tandis que les masses grises représentent le produit déjà séché, propre à livrer au commerce.

Appareils de condensation. — Nous quittons maintenant le bâtiment des cornues et nous nous rendons dans la pièce où sont établis les appareils condensateurs, laquelle n'est séparée que par une cloison de celle qui renferme les cornues; ces appareils sont destinés à amener la condensation des produits vaporiformes et gazéiformes se dégageant des cornues pendant la distillation. Chaque cornue est mise en communication avec un système de serpentin réfrigérant, et deux de ces systèmes sont placés dans un bac à eau commun en fer doux, dans lequel l'eau de réfrigération pénètre par en bas et sort par en haut, après s'être échauffée. Huit bacs réfrigérants semblables sont disposés en une série l'un à côté de l'autre, et tandis que nous ne pouvons que très peu voir les tubes réfrigérants en cuivre qui s'y trouvent, nous apercevons sur deux des côtés opposés des bacs les coudes placés extérieurement, mettant en communication ces tubes réfrigérants, coudes que l'on peut enlever facilement, afin de nettoyer les tubes, qui sont droits et disposés avec une certaine inclinaison, en vue de l'écoulement des liquides résultant de la condensation des vapeurs et des gaz. Chacun des systèmes de réfrigération est à son tour mis en communication par une large conduite tubulaire avec la cornue, c'est-à-dire avec le col de celle-ci, et dans ces conduites sont intercalés des dispositifs permettant d'effectuer également ici un nettoyage rapide et facile. De l'extrémité inférieure de chaque serpentin, un peu avant qu'elle se rétrécisse en un tube siphon donnant issue au distillatum, part un tube par lequel s'échappent les gaz non condensés. Comme ces gaz des

cornues sont ramenés sous le foyer, il est convenable d'intercaler une fermeture hydraulique entre la sortie du gaz et son entrée dans le foyer, afin d'éviter le refoulement des gaz dans la cornue.

Conduite du gaz. — Les deux tubes abducteurs du gaz de chaque système réfrigérant se réunissent en un seul, qui débouche dans une caisse en cuivre servant de fermeture hydraulique; cette caisse est placée sur le bac de réfrigération correspondant et, comme le récipient florentin, elle porte un tube en col de cygne, qui maintient l'eau contenue dans la caisse à un niveau à peu près constant. Ce tube régulateur conduit le liquide condensé entraîné par les gaz dans la gouttière collectrice commune à tous les réfrigérants, gouttière dans laquelle les tubes siphons des serpentins réfrigérants déversent le distillatum. Dans la figure 4 est représentée une disposition un peu différente, qui donne aussi de bons résultats. Tous les tubes par lesquels les gaz sortent de la caisse, qu'ils sont obligés de traverser avant de se rendre au foyer, se réunissent dans un tuyau collecteur commun, qui est ordinairement établi au-dessus des réfrigérants. Les gaz, qui entraînent toujours avec eux des produits facilement volatils (alcool méthylique), sont conduits par le tuyau collecteur dans un appareil laveur, afin de les débarrasser dans une certaine mesure de l'esprit de bois qu'ils renferment. De là, le tuyau à gaz s'étend le long de l'arête antérieure et supérieure du four aux cornues et à chacun des huit foyers il envoie une branche, qui devant chaque foyer peut être fermée au moyen d'un robinet. De chaque robinet part un tube recourbé qui traverse les parois du four et amène les gaz au-dessus de l'encadrement de la porte du foyer dans la cuve formée par les ponts de chauffe dont nous avons parlé précédemment. Tout le service de cette conduite de gaz consiste à ouvrir le robinet une fois le chargement effectué et à le fermer au moment de la vidange de la cornue, et en outre à nettoyer les buses de temps en temps, opération pour laquelle la courbure pénétrant dans la paroi du four est munie d'un ajutage avec fermeture à étrier.

Nous revenons aux tubes d'écoulement des réfrigérants et nous

observons le distillatum s'en échappant en un jet de 3 millimètres environ d'épaisseur ; ce qui nous frappe, c'est que ce distillatum possède un aspect tout à fait différent suivant le degré d'avancement de la distillation dans les différentes cornues. Le jet de distillatum limpide, d'une faible odeur empyreumatique, presque exempt de vinaigre et de goudron et le bruit de glouglou relativement faible à l'intérieur de la caisse à gaz indiquent, comme nous l'apprend notre guide, que cette cornue se trouve dans la première période de la distillation. Un distillatum foncé, mais ne contenant encore que peu de goudron et un dégagement de gaz intense nous indiquent des cornues dans la période moyenne de la distillation. Dans la période suivante, le goudron augmente de plus en plus, et alors le jet du distillatum s'amincit peu à peu et le dégagement s'affaiblit de plus en plus. Les cornues qui se trouvent dans la période finale ne dégagent plus que peu de gaz, et dès que le liquide s'échappe goutte à goutte et que le tuyau conduisant de la cornue au réfrigérant commence à se refroidir, la distillation est achevée, le charbon est tiré et la cornue chargée à nouveau.

Clarification du vinaigre de bois et séparation du goudron. — Nous suivons maintenant la gouttière collectrice qui reçoit tout le distillatum et nous voyons qu'elle est en communication avec une série de six cuves en bois de 6 mètres cubes environ de capacité. Ces cuves couvertes, établies dans une excavation avec parois en maçonnerie, communiquent supérieurement par des tuyaux de trop-plein et sont munies inférieurement de robinets de vidange, au-dessous desquels se trouvent des canaux en maçonnerie, qui débouchent dans la fosse à goudron. Le distillatum, mélange de vinaigre de bois brut et de goudron, s'écoulant de la gouttière collectrice arrive dans la première cuve et en se rendant du point où il entre dans cette dernière à l'orifice du tube de trop-plein diamétralement opposé, il a le temps de subir une première séparation grossière. Ce processus se renouvelle dans les cinq autres cuves, de sorte qu'il arrive dans la dernière cuve un vinaigre de bois dépouillé mécaniquement de goudron. Dès qu'il s'est rassemblé au fond de chaque cuve une quantité suffisante de goudron, on ouvre les robinets de vidange des cuves et le goudron.

s'écoule, par les canaux mentionnés plus haut, dans la fosse à goudron. Dans la dernière cuve débouche le tuyau d'aspiration de la pompe à vinaigre, qui peut ainsi être mise en communication, au moyen d'un robinet à trois voies, avec la fosse à goudron. Nous quittons maintenant le bâtiment des cornues, les appareils de condensation et les cuves de dépôt et de clarification du distillatum, et nous nous rendons dans le bâtiment où est effectué le traitement du vinaigre de bois brut pour acétate de chaux et esprit de bois.

Traitement du vinaigre de bois. — Le dispositif employé pour ce traitement est représenté par la figure 6.

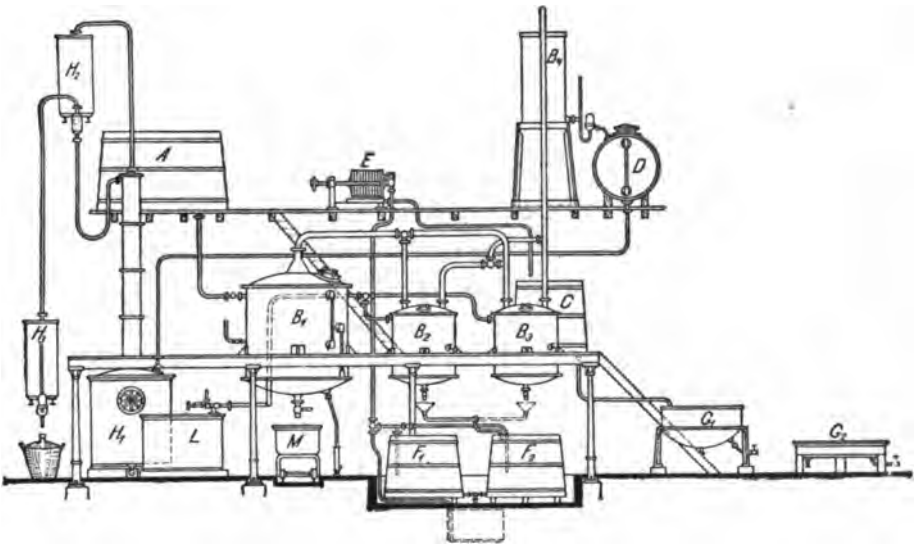


Fig. 6. — Ensemble des appareils de traitement du vinaigre de bois pour acétate de chaux et esprit de bois.

Dans cette figure, A est le réservoir pour le vinaigre de bois clarifié; B_1 à B_3 sont les chaudières pour la distillation du vinaigre de bois et B_4 est le réfrigérant (ces appareils constituent le système dit à trois chaudières, et il existe deux systèmes semblables); C est la cuve pour la solution filtrée d'acétate de chaux, D le réservoir pour les flegmes méthyliques, E un filtre-presse; F_1 et F_2 sont des réservoirs pour la solution d'acétate de chaux

brut; G_1 et G_2 sont des chaudières évaporatoires; H_1 est l'appareil à rectification avec ses accessoires H_2 et H_3; L est le bac à lait de chaux et M la caisse pour le transport du goudron.

Système à trois chaudières. — En entrant dans le haut et vaste bâtiment contenant les appareils que nous venons d'énumérer, notre attention est tout d'abord attirée par deux grands systèmes d'appareils en cuivre, qui se composent chacun de trois chaudières communiquant entre elles et dont la dernière est reliée à un réfrigérant. Ce sont les systèmes dits à trois chaudières, dans lesquels est effectuée la décomposition du vinaigre de bois en flegmes d'esprit de bois, solution d'acétate de chaux et goudron. La première chaudière en cuivre est à parois épaisses et elle offre une capacité de 6 000 litres environ; au moyen de conduits tubulaires suffisamment larges, solidement établis, elle est remplie de vinaigre de bois clarifié venant d'un réservoir placé à un niveau plus élevé, et dans lequel ce liquide est refoulé de la dernière cuve de clarification à l'aide de la pompe à vinaigre. Cette chaudière est pourvue d'un serpentin à vapeur fermé, au moyen duquel le vinaigre de bois qu'elle contient est chauffé à l'ébullition.

Au sujet du chargement de la chaudière à vinaigre avec le vinaigre de bois brut, notre guide nous fait encore remarquer qu'autrefois — afin d'éviter l'établissement d'une cuve à un niveau élevé — on envoyait directement dans la chaudière, au moyen d'un injecteur, le vinaigre brut contenu dans les caisses collectrices placées plus bas. Dans ce temps, pendant une nuit, une des grandes chaudières fut écrasée par suite de la formation d'un vide, ce que nous pouvons encore constater aujourd'hui aux réparations que cet accident nécessita en différents points de l'appareil. Ayant demandé comment il avait pu se produire un vide avec une conduite ascendante ouverte, notre mentor nous en donne la simple explication suivante : L'injecteur s'arrête, c'est-à-dire que par suite d'une obstruction fortuite et momentanée du tuyau d'aspiration il ne refoule pas de vinaigre dans la chaudière. Au lieu de ce dernier, de la vapeur pénètre dans la chaudière et la remplit tout entière. L'obstacle s'opposant à l'aspiration est subitement levé et de même le vinaigre arrive subitement dans

la chaudière, condensant la vapeur présente et produisant le vide, parce que le lait de chaux contenu dans la chaudière à chaux s'oppose à la rentrée immédiate de l'air. A la suite de cet accident on a immédiatement changé le mode d'alimentation de la chaudière.

La chaudière à pyroligneux communique avec deux autres chaudières de 2 500 litres environ de capacité, et de telle façon que l'on puisse, à l'aide d'un dispositif particulier de conduites, la mettre en communication aussi bien avec la deuxième qu'avec la troisième chaudière. On peut de même faire communiquer avec le serpentin réfrigérant aussi bien la deuxième que la troisième chaudière.

Au début du travail, chacune des petites chaudières est remplie d'un lait de chaux clair qui y est envoyé, du bac le contenant, au moyen d'un injecteur à jet de vapeur (élévateur à lait de chaux), établi à côté du bac et qui est en communication avec les deux chaudières par une conduite avec robinet à trois voies. Les vapeurs dégagées dans les chaudières à pyroligneux, vapeurs qui se composent de vapeur d'eau, de vapeur d'acide acétique et de vapeur d'esprit de bois, se rendant par un tube abducteur dans la deuxième chaudière, où un prolongement de ce tube descend jusqu'à une faible distance du fond de celle-ci, et s'y termine par un anneau horizontal muni de nombreux trous. Cet anneau, appelé barboteur, doit toujours être couvert par le lait de chaux. La troisième chaudière est disposée tout à fait de la même façon. Dès que les vapeurs chargées d'esprit de bois dégagées de la chaudière à vinaigre passent dans la deuxième chaudière et traversent le lait de chaux après avoir été divisées en nombreux jets par leur passage à travers les trous du barboteur, l'acide acétique, aussi bien celui qui passe à l'état libre que celui qui se trouve sous forme d'acétate de méthyle, se combine avec la chaux, tandis que l'esprit de bois et les produits volatils non acides qui l'accompagnent se rendent dans la troisième chaudière, où ils sont contraints de passer encore à travers un lait de chaux pour, de là, se rendre ensuite dans le réfrigérant, qui condense ces produits.

Le tube d'écoulement du réfrigérant est muni d'un dispositif semblable à celui qui est représenté par la figure 7; ce dispositif,

l'éprouvette, permet de lire continuellement sur un aéromètre la teneur centésimale de l'esprit de bois sortant du réfrigérant. Tant qu'il passe de l'esprit de bois, on distille relativement lentement, parce que dans cette période il peut facilement se produire un soulèvement du contenu des chaudières. Le tube à air du réfrigérant qui est adapté entre le tube d'écoulement de celui-ci et l'éprouvette débouche à l'air libre.

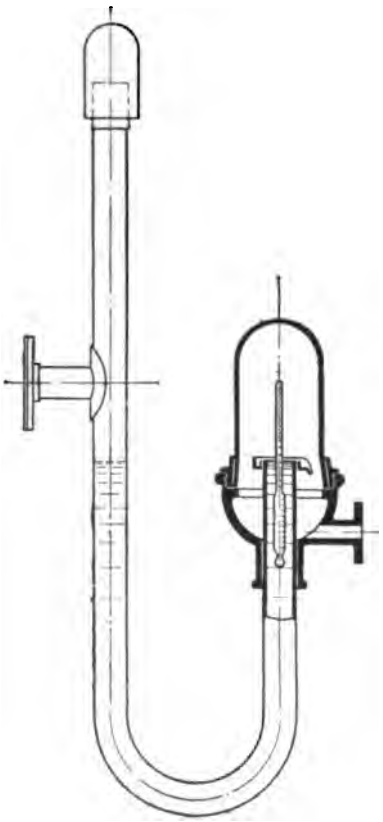


Fig. 7. — Éprouvette.

La chaudière ayant reçu une charge de 4 500 litres de vinaigre de bois de hêtre, qui contiennent environ 125 kilogrammes d'esprit de bois, 1 200 litres au moins de flegmes doivent être condensés pour retirer tout l'esprit de bois. Dès qu'on est arrivé à ce point, lorsque par conséquent l'aréomètre indique le poids spécifique de 1,000 environ à 15°, on arrête la circulation de l'eau froide dans le réfrigérant, et alors les vapeurs aqueuses qui passent maintenant se dégagent dans l'air, par le tube mentionné plus haut.

L'esprit de bois qui coule au début marque 30-40 p. 100 — mesurés avec l'alcoomètre. On dirige ordinairement ce distillatum fort (flegmes de tête) dans un réservoir particulier, tandis que les flegmes faibles (flegmes de queue), marquant de 15 à 0 p. 100, sont traités avec les produits de queue fournis par la rectification des flegmes de tête.

Pendant la période de l'esprit de bois, il passe également de l'acide acétique, qui est absorbé par le lait de chaux contenu dans les petites chaudières.

De temps en temps, on contrôle au robinet d'épreuve le contenu de la première chaudière à chaux, et dès que l'on a constaté

à l'aide du tournesol que le lait de chaux qui s'y trouve est saturé, mais conserve encore une légère acidité, on interrompt la communication de la chaudière à vinaigre avec la première chaudière à chaux et on dirige les vapeurs acétiques dans la deuxième chaudière, au moyen des dispositifs dont il a été question plus haut; cela fait, on vide la première chaudière à chaux dans l'une des deux cuves établies au-dessous des chaudières.

La vidange effectuée, on remplit à nouveau la chaudière avec du lait de chaux et ensuite on dispose les conduites de façon que les vapeurs d'acide acétique se rendent de nouveau de la troisième chaudière dans la deuxième, et de là seulement dans le réfrigérant.

Le dispositif permettant de changer la direction des vapeurs produites dans la chaudière à vinaigre, non seulement évite tout dégagement des vapeurs dans l'atelier, mais encore rend inutile toute interruption de travail, que jusqu'ici le manque du dispositif en question rendait toujours nécessaire lors du chargement de la chaux.

Rectification des flegmes méthyliques. — Si maintenant nous suivons tout d'abord le traitement subséquent des flegmes méthyliques condensés par les réfrigérants, nous voyons que des réfrigérants établis à une hauteur suffisante ils coulent dans des réservoirs collecteurs, qui sont habituellement au nombre de deux. Ces réservoirs sont placés de façon que leur contenu puisse arriver par différence de niveau dans la chaudière de l'appareil à rectification, et leur grandeur dépend entièrement de la capacité de la chaudière de l'appareil de rectification employé. Bien que dans le cas spécial qui nous occupe, il ne soit produit par jour, comme nous l'avons vu, que 2 500 litres environ de flegmes méthyliques, on emploie, pour rendre le travail plus commode, des réservoirs et des chaudières de 6 000 litres, dans lesquels on peut placer les flegmes de deux jours.

L'appareil à rectifier l'esprit de bois brut sert pour purifier les flegmes méthyliques venant du système à trois chaudières et marquant en mélange environ 10 p. 100 et pour les concentrer, de façon à obtenir l'alcool méthylique brut usuel du commerce marquant environ 90 p. 100. L'appareil offre une disposition

semblable à celle des appareils à colonne qui sont employés pour la fabrication de l'alcool éthylique.

Eléments des appareils à colonne. — L'appareil à colonne se compose essentiellement (voy. la figure 8) d'une chaudière, de la colonne qui la surmonte, d'un condensateur avec corps séparateurs et tube de rétrogradation, et du réfrigérant, muni d'une éprouvette avec aréomètre. Du réservoir qui les renferme, les flegmes sont écoulés dans la chaudière et le contenu de celle-ci est porté à l'ébullition, en employant autant que possible de la vapeur d'échappement. Dès que l'ébullition est atteinte, il faut travailler avec de la vapeur directe de générateur. Les vapeurs qui s'élèvent de la chaudière suivent exactement les mêmes lois que celles des solutions aqueuses de l'alcool éthylique, c'est-à-dire que les vapeurs dégagées sont toujours plus riches en alcool que les liquides d'où elles proviennent.

Les vapeurs d'esprit de bois déjà enrichies par la première vaporisation se rendent, de la chaudière, d'abord dans la colonne — dispositif qui effectue automatiquement une condensation fréquemment répétée des vapeurs venant de la chaudière, avec condensation immédiate subséquente. La disposition intérieure de cette colonne est extrêmement variée ; les figures 9, 10, 11 et 12 représentent quelques-unes des dispositions les plus importantes. Dans la plupart des cas, la pratique emploie les types à tamis et à cloches figurés dans les dessins 9, 10 et 11, et on n'a recours à cette dernière disposition que dans les cas où l'on a affaire à des corps à point d'ébullition élevé, et dans ceux où l'on peut avoir à craindre une obstruction des trous étroits des tamis. Dans presque tous les autres cas, on se sert des types à tamis. Les tamis se composent de plaques perforées sur toute l'étendue de leur surface et qui sont munies en un point d'une dépression en forme de godet et dans un autre point d'un tube de cuivre (tube de trop-plein), dont le bord fait au-dessus de la surface de la plaque perforée une saillie de 2 centimètres environ.

Ces plaques ou tamis sont disposées dans la colonne, de façon que le tube de trop-plein d'un tamis supérieur plonge toujours dans le godet d'un tamis inférieur, de façon par conséquent que

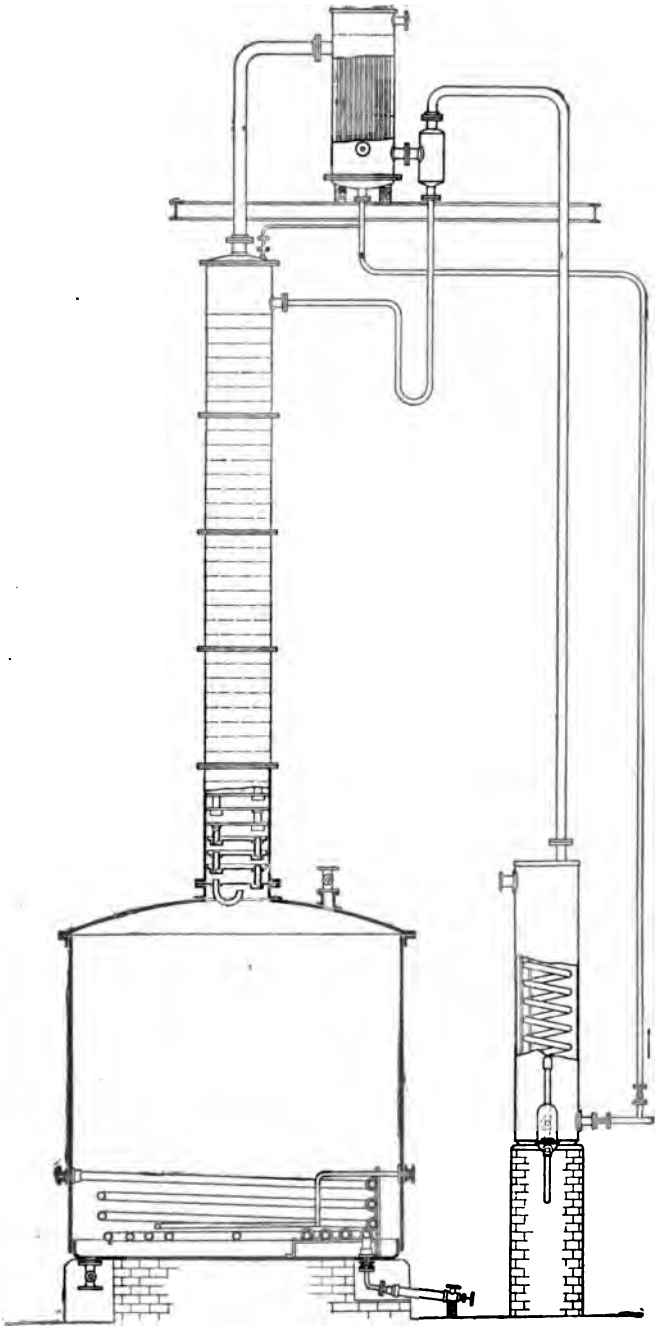


Fig. 8. — Appareil à colonne.

les godets et les tubes soient placés alternativement à droite et à gauche dans toute la hauteur de la colonne.

De la rectification. — Les vapeurs d'esprit de bois se dégageant de la chaudière arrivent au premier tamis, montent dans la

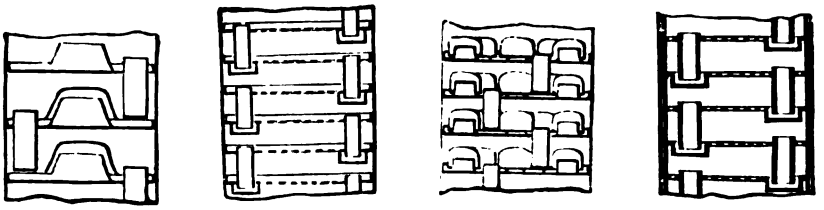


Fig. 9 à 12. — Disposition intérieure des colonnes des appareils de rectification.

colonne en traversant successivement tous les tamis, et du tamis supérieur elles passent dans le condensateur. Ce dernier est généralement un réfrigérant tubulaire (voy. les figures 14 et 15) qui condense en partie les vapeurs qui y pénètrent, et le produit de la condensation est, au moyen d'un tube-siphon suffisamment

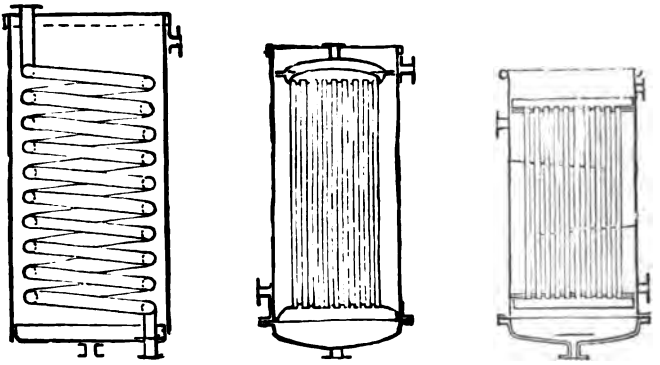


Fig. 13 à 15. — Différentes formes de condensateurs.

long, ramené sur le tamis supérieur de la colonne et il le couvre d'une couche liquide d'une épaisseur égale à la hauteur de la partie saillante du tube de trop-plein, c'est-à-dire à 2 centimètres environ. Dès que cette épaisseur est atteinte, le liquide coule par le trop-plein sur le second tamis (compté de la partie supérieure de la colonne), et ainsi de suite, de tamis en tamis, jusqu'à ce qu'il retombe dans la chaudière. Peu de temps après que les vapeurs

ont commencé à se dégager de la chaudière, tous les tamis sont donc recouverts de couches liquides, qui sont supportées par la vapeur ascendante et vaporisées par les vapeurs les traversant de bas en haut.

Nous avons, par conséquent, à l'intérieur de la colonne un courant ascendant de vapeurs, et un courant de liquide dirigé de haut en bas.

Les vapeurs ascendantes sont d'abord condensées par le premier tamis, mais elles sont entraînées par les vapeurs qui viennent ensuite sur le deuxième tamis (compté de la partie inférieure de la colonne), et cela se passe ainsi jusqu'au tamis supérieur par une succession de vaporisations avec condensations subséquentes. De là, les vapeurs arrivent dans le condensateur agissant comme réfrigérant à reflux, et celui-ci refroidit d'abord toutes les vapeurs qui y arrivent. Mais à mesure que les vapeurs affluentes échauffent l'eau entourant les parois du condensateur, toutes les vapeurs qui montent ne peuvent plus être refroidies; alors, une partie des produits à point d'ébullition le moins haut arrive par le séparateur dans le réfrigérant proprement dit, y est condensée et refroidie et forme le *distillatum*. La partie des vapeurs liquéfiée dans le condensateur retourne sous forme d'un condensatum chaud sur les tamis supérieurs de la colonne et, descendant de tamis en tamis, elle maintient sur ceux-ci la couche de liquide à un niveau constant. Mais, en outre, ce liquide riche en alcool, en descendant de tamis en tamis jusqu'à la chaudière, enrichit les couches liquides pauvres en alcool qui se trouvent sur les tamis, ainsi que les vapeur ascendantes. De cette façon, toute quantité d'esprit de bois condensée définitivement par le réfrigérant et s'écoulant sous forme de distillatum est vaporisée, condensée, de nouveau vaporisée, condensée définitivement et séparée de l'appareil autant de fois qu'il y a de tamis et qu'elle a circulé à travers la colonne de bas en haut et de haut en bas. Ces brèves considérations, sur lesquelles nous ne pouvons pas ici nous étendre plus longuement, montrent quel rôle important joue le condensateur dans un appareil à rectification. Pour une quantité déterminée de distillatum d'une pureté déterminée à obtenir par heure, une quantité multiple de ce dernier doit toujours être

vaporisée, doit traverser la colonne et doit être refroidie et condensée à plusieurs reprises, et c'est pour cela que l'obtention d'un rendement déterminé de l'appareil rectificateur dépend non seulement de la grandeur de la surface de chauffe produisant la vaporisation et des surfaces réfrigérantes et condensatrices, mais encore de la section de la colonne elle-même et des tubes de trop-plein dont les tamis sont munis. Si ces conditions ne s'harmonisent pas entre elles, l'appareil rectificateur fonctionnera d'une façon défectueuse.

Même en admettant que l'appareil de rectification ait été construit par une main habile, que par conséquent tous les facteurs en jeu s'harmonisent entre eux, il est cependant nécessaire, pour obtenir aussi rapidement que possible des produits commerciaux en bon rendement avec une marchandise brute, de déterminer les conditions de travail les plus favorables de chaque appareil en particulier, lors de sa mise en activité et de les signaler à l'ouvrier d'une façon toute spéciale. Ainsi, l'introduction de la vapeur est réglée par le manomètre et au moyen de dentures sur la soupape de vapeur, ou d'une graduation sur la roue de la soupape. L'afflux de l'eau au condensateur peut également être réglée à l'aide du manomètre et d'un cadran sur le robinet à eau, ainsi qu'en mesurant la température de l'eau chaude sortant du condensateur. En outre, l'ouvrier exercé reconnaît que l'afflux de la vapeur et de l'eau se font dans les conditions requises aux indications fournies par l'aréomètre flottant dans le distillatum s'écoulant dans l'éprouvette, et par le degré de pureté des produits, dont dépendent ces indications. Souvent, il y a aussi sur la chaudière un manomètre à liquide qui indique la pression régnant dans l'appareil et dont la hauteur varie avec chaque afflux d'eau et de vapeur. Si l'on a déterminé une fois pour toutes à quelle hauteur de ce manomètre des charges égales en qualité et en quantité donnent à la rectification les meilleurs résultats, cet instrument constitue un excellent auxiliaire pour mettre un ouvrier nouvellement engagé au courant de la conduite de l'appareil. Les distillateurs habitués à ce genre de travail n'ont pas cependant besoin d'avoir recours à tous ces dispositifs, qui pour eux sont remplacés par l'expérience acquise.

Maintenant, pour obtenir, avec les flegmes méthyliques à 10 p. 100 qui se trouvent dans le réservoir, le produit usuel du commerce à 80 p. 100 environ, on écoule le premier dans la chaudière de l'appareil rectificateur, en faisant en sorte que les huiles de goudron les surnageant n'arrivent pas dans la chaudière. On ajoute ensuite quelques seaux de lait de chaux et on commence à chauffer fortement, le cas échéant, avec de la vapeur d'échappement. Mais si alors les vapeurs commencent à pénétrer dans la colonne, on supprime la vapeur d'échappement et l'on fait arriver de la vapeur directe du générateur. Dès que le premier distillatum arrive à l'éprouvette, on augmente peu à peu l'afflux de la vapeur et en même temps on laisse arriver de l'eau froide en proportion convenable dans le condensateur. L'afflux de la vapeur et celui de l'eau sont maintenant réglés conformément à l'expérience acquise, de façon que le distillatum coule avec une teneur de 96 à 99 p. 100 à Tr.

Le distillatum qui coule au début, dit produit de tête, contient les produits à point d'ébullition peu élevé, qui accompagnent l'esprit de bois (amines, acétaldéhyde, etc.). Peu à peu, l'odeur du distillatum devient plus pure, il coule limpide comme de l'eau du réfrigérant et le plus souvent il peut se mélanger avec de l'eau sans se troubler. A mesure que se prolonge la distillation, la qualité du produit arrivant à l'éprouvette s'amoindrit et, bien qu'il coule encore limpide, il se trouble lorsqu'on le mélange avec de l'eau. Dans la période subséquente, il devient laiteux avec l'eau, plus tard l'addition de celle-ci donne lieu à la séparation de particules huileuses, et tandis que précédemment le distillatum sortait limpide et avec un haut degré du réfrigérant, dans cette période, il ne coule plus que laiteux et avec une faible teneur centésimale; à la fin de l'opération, de l'huile et de l'eau sortent séparées du réfrigérant, et, dès que l'aréomètre marque 1-2 p. 100, l'opération est considérée comme achevée. Le résidu est évacué, l'appareil, afin d'éviter le dépôt d'impuretés sur ses parois et sur son fond, est traité pendant quelques instants par de la vapeur directe, et la colonne est aussi lavée avec de l'eau introduite par le robinet qu'elle porte dans ce but à sa partie supérieure. Le distillatum est généralement recueilli dans des ballons, et le

contenu de ceux-ci, s'il est propre à livrer au commerce, est, après qu'on en a rassemblé une quantité suffisante, mélangé avec soin afin d'obtenir une marchandise bien homogène. Toutes les fractions qui ne sont pas propres à livrer au commerce, autant que mélangées avec de l'eau, elles ne laissent pas se séparer de corps huileux, sont mises à part et de nouveau rectifiées dès qu'elles sont en quantité suffisante pour former une charge. Les fractions chargées d'huile sont soumises à un lavage à l'eau, l'huile est séparée et l'eau de lavage contenant de l'esprit de bois est ajoutée à la rectification suivante.

On n'a jusqu'à présent trouvé aucun emploi pour les huiles séparées par le lavage.

Il est de règle dans toute rectification de ne jamais rectifier ensemble que des produits à peu près semblables quant à la qualité. C'est pour cela que devant l'atelier on établit des emplacements déterminés sur lesquels on dépose, classées en certains groupes, les fractions qui doivent rentrer dans le travail, afin de toujours y ajouter les fractions correspondantes venant des rectifications. Dès qu'un groupe forme la quantité équivalente à une charge, on l'étend à 50 p. 100 Tr. avec de l'eau chaude de condensation et on le rectifie. Il est ainsi transformé en majeure partie en une marchandise propre à livrer au commerce, et une faible portion seulement du distillatum retourne au dépôt des produits demi-finis mentionné plus haut. Lorsqu'on a recueilli du produit commercial la charge d'un wagon, le contenu des ballons est mélangé. Cette opération est ordinairement effectuée de la manière suivante : plusieurs ballons sont vidés par simple renversement dans un réservoir clos établi dans le sol, muni d'orifices de chargement avec garniture, et dans le point le plus bas desquels descend le tuyau d'aspiration d'une pompe. A mesure que le produit s'écoule des ballons, il est refoulé par la pompe dans un réservoir en fer établi plus haut, dans lequel a lieu un mélange uniforme. On vérifie ensuite si le produit répond aux exigences des acheteurs, et après avoir été amené à la concentration nécessaire il est vidé dans les tonneaux usuels en bois ou en tôle de fer ou directement dans des wagons-citernes. Nous ferons encore remarquer que l'on n'apporte généralement que peu de soin à

cette première rectification, et l'on envoie le distillatum directement dans le réservoir où s'effectue le mélange tant qu'il est miscible à l'eau. Ensuite, on assortit d'abord les produits de queue, qui sont à leur tour portés à un haut degré, et ensuite mélangés avec l'esprit de bois à 80 p. 100. On suit le mode de travail soigné décrit précédemment, si l'esprit de bois brut produit doit dans la fabrique même être ultérieurement traité pour méthyle pur.

Après avoir ainsi suivi l'esprit de bois depuis son apparition jusqu'au moment de son expédition et nous être aussi, en même temps, renseigné près de notre guide sur les propriétés générales et le mode d'action des appareils à colonne, retournons au système à trois chaudières, afin de voir ce qu'est devenue la solution de la pyrolignite de chaux évacuée des chaudières à chaux.

Traitement de la solution d'acétate de chaux. — Au-dessous du système à trois chaudières se trouvent deux ou trois cuves en bois, qui reçoivent alternativement la solution brute du pyrolignite de chaux. Chacune des chaudières à chaux du système à trois chaudières peut, au moyen d'un dispositif particulier, être mis en communication avec les cuves, en vue de la vidange de la solution de pyrolignite de chaux, qui offre une coloration brun café sale et une odeur empyreumatique intense. Pendant qu'une cuve reçoit la lessive brute, la seconde se trouve dans la période de clarification, tandis qu'une troisième est déjà clarifiée et alors filtrée. La filtration a lieu à l'aide d'un filtre-presse qui est établi sur un plancher au-dessus des cuves à une hauteur telle qu'on puisse encore disposer une cuve, de façon qu'il y ait entre les chaudières évaporatoires une différence de niveau suffisante (voy. la figure 6). Chaque cuve est en communication au moyen d'un robinet à schlamm, avec un réservoir plus petit, dans lequel est évacué le schlamm résultant de la clarification de la solution. La lessive limpide est envoyée au moyen de la pompe du filtre-presse — la communication avec celui-ci ayant été interrompue — dans le réservoir signalé plus haut. Lorsque la cuve à schlamm est pleine, le filtre-presse entre en fonction et envoie la solution filtrée également dans la cuve qui est destinée à alimenter les

chaudières d'évaporation. L'eau de lavage des tourteaux sert pour la préparation du lait de chaux. Les chaudières évaporatoires sont établies sous des halles, à cause des vapeurs empyreumatiques irritant la peau, que dégagent les liquides soumis à l'évaporation.

La solution de pyrolignite de chaux à évaporer contient, comme on l'a dit précédemment, 20 p. 100 environ d'acétate calcaire. Le reste est formé par de l'eau et divers éléments secondaires provenant du goudron, qui donnent au liquide aussi bien son odeur intense que sa couleur foncée. Comme l'acétate de chaux contenu dans la solution ne peut pas en être retiré par évaporation et cristallisation subséquente, les cristaux n'abandonnant pas l'eau mère, on est forcé de l'obtenir sous forme de résidu par évaporation totale du liquide.

On se servait autrefois pour l'évaporation de chaudières en cuivre ou en fer, qui étaient disposées en terrasse les unes au-dessus des autres et chauffées à feu direct. Les premières chaudières, celles qui se trouvaient le plus près du foyer, servaient pour la concentration préalable de la solution, la dernière pour l'évaporation à siccité et le frittage du pyrolignite de chaux. Comme, avec le chauffage à feu nu, des décompositions peuvent facilement se produire ou sont presque inévitables et que toute l'installation exige plus d'espace et de surveillance, on ne trouve plus dans les fabriques avec outillage moderne que des chaudières évaporatoires chauffées à la vapeur, et ces chaudières sont en fer ou en cuivre et peuvent être chauffées au moyen de doubles fonds ou de serpentins.

Pour décider laquelle de ces formes est la plus avantageuse pour la pratique, nous devons nous représenter qu'il est produit par jour au moins 6 000 kilogrammes de solution de pyrolignite de chaux, qui contiennent approximativement 1 250 kilogrammes d'acétate de chaux gris à 80 p. 100 et 4 800 litres d'eau, lesquels doivent être éliminés par évaporation. Au début, la vaporisation de l'eau de la solution relativement peu cencentrée marche bien, mais dès que, par suite des progrès de la concentration, apparaît à la surface une pellicule saline, l'intensité de la vaporisation diminue déjà considérablement et elle devient presque nulle

aussitôt que commence la séparation de l'acétate de calcium et que, comme cela arrive dans cette période, la masse a pris une consistance demi pâteuse. En toutes circonstances, il est donc nécessaire, pour obtenir à partir de ce moment une évaporation suffisamment rapide, de brasser vigoureusement la masse. Pour cette raison, l'emploi de serpentins de vapeur, qui par leur position sur le fond de la chaudière rendent un brassage presque impossible, est complètement exclu et les chaudières à double fond sont les seules qui puissent être employées.

Notre guide croit pouvoir nous faire encore remarquer ici, d'une façon spéciale, qu'il y a peu de temps il s'est produit une vive explosion d'une chaudière à acétate de chaux. Le fond supérieur en cuivre s'est enfoncé vers l'intérieur avec une violence inouïe et s'est ainsi séparé de son collet; le contenu de la chaudière fut alors projeté en nombreux fragments dans tout l'atelier, et ce dernier fut envahi par des flots de vapeur. On nous montre des traces de cette explosion, ainsi que quelques fragments du fond en cuivre. — Étonné, nous demandons comment avec un double fond d'une pareille épaisseur cet accident a bien pu se produire, et on nous répond que l'on a d'abord mis en doute la qualité de cuivre employé. Cependant, lorsque les essais de résistance à la rupture et l'analyse chimique eurent démontré qu'on avait affaire à une qualité de cuivre tout à fait normale, on dut rechercher ailleurs la cause de l'accident, et alors l'enquête ordonnée par l'autorité démontra qu'il s'agissait ici uniquement des suites d'un *coup d'eau*, c'est-à-dire du développement subit de la vapeur *avant* l'évacuation de l'eau de condensation du double fond. Ce phénomène, déjà observé fréquemment, devait être attribué à la négligence du personnel. Ayant en outre demandé quelles étaient la forme et les dimensions les plus convenables pour les chaudières à évaporation, notre guide nous répond que les grandes chaudières doivent en toutes circonstances être munies d'agitateurs mécaniques, parce qu'il est absolument impossible pour la force humaine de brasser convenablement les masses salines restant dans de pareilles chaudières. En outre, il faut considérer que l'évaporation de l'acétate de chaux, jusqu'à une teneur en humidité de 40 p. 100 environ, peut être effectuée avec une rapidité relative et une con-

sommation normale de vapeur, mais que l'élimination des dernières quantités d'eau exige un temps très long et une consommation de vapeur anormalement grande.

On serait donc forcé, en se servant de grandes chaudières, de mettre l'agitateur mécanique en mouvement pendant la période finale, ce qui, avec la grande consommation de vapeur qu'exige la transformation de l'acétate de chaux pâteux (avec 40 p. 100 d'eau environ) en acétate sec, entraîne une dépense relativement élevée. C'est pour cela qu'il vaut mieux travailler avec de petites chaudières, qui n'évaporent l'acétate de chaux, sans qu'un brassage soit nécessaire, que jusqu'à consistance pâteuse.

Le produit est retiré des chaudières, et pour achever de dessécher cette masse brun foncé, pouvant être pétrie à l'aide des doigts sans y adhérer, on l'étend sous une couche peu épaisse sur les plaques de fonte d'un dispositif de torréfaction ou de frittage. Ce dispositif, lorsqu'on se sert de cornues horizontales, est établi sur la voûte du four et il est chauffé sans dépense par les flammes perdues du foyer des cornues, comme nous l'avons déjà dit précédemment.

Dans d'autres cas, on établit aussi des tourailles particulières en disposant au-dessous et à une certaine distance d'un foyer des canaux en zigzag recouverts de plaques de fonte et dans lesquels on fait passer les gaz du rampant. Un pareil dispositif est représenté dans la figure 2 (p. 51).

Souvent aussi, on chauffe la touraille au moyen d'un foyer particulier, duquel partent des canaux en zigzag recouverts de plaques de fonte. L'acétate humide est apporté dans le point le plus voisin du foyer et il est ensuite poussé suivant la direction des gaz, de façon à ne pas adhérer aux plaques, par suite d'un chauffage trop violent. Fréquemment, on donne à ces tourailles la forme d'un fer à cheval.

Pour ce qui concerne la forme des chaudières évaporatoires, l'expérience à montré que les chaudières en cuivre avec double fond donnent de bons résultats. Voyons toujours comment, dans notre cas particulier, est conduite la préparation de l'acétate de chaux. Rappelons-nous que la solution de l'acétate brut venant du système à trois chaudières a été d'abord clarifiée et que la solution

claire a été refoulée à l'aide d'une pompe dans le réservoir collecteur.

Le schlamm préalablement évacué a été ensuite passé au filtre-presse, les tourteaux ont ensuite subi un lavage à fond et le liquide filtré a été envoyé dans le même réservoir collecteur. Dans ce dernier, se trouve un serpentin, dans lequel sont dirigées des vapeurs d'échappement ou les vapeurs sortant du tube à air du réfrigérant du système à trois chaudières, après la période du méthyle.

La solution contenue dans le réservoir est de cette façon non seulement réchauffée sans frais, mais encore elle subit une certaine concentration préalable, mais qui n'est pas poussée bien loin. Tous les restes de goudron se séparant dans le réservoir sont en outre éliminés si c'est possible — c'est-à-dire sans occasionner une grande perte de temps — à l'aide d'une écumoire en fer. Ce réservoir est en communication au moyen d'une conduite avec une chaudière évaporatoire en cuivre (fig. 16), qui évapore la solution d'acétate de chaux jusqu'à ce qu'elle soit devenue solide, sans qu'un brassage soit nécessaire.

Dès que la masse d'acétate a pris une couleur brun foncé et que pétrie entre les doigts elle n'y adhère plus qu'à peine ou pas du tout, le contenu de la chaudière est vidé dans des vases qui permettent un transport facile vers la touraille établie sur le four aux cornues ; le dispositif employé pour ce transport varie naturellement avec les conditions locales.

Si des tourailles particulières sont établies au rez-de-chaussée, dans les conditions indiquées plus haut, on place toujours les chaudières évaporatoires tout près de ces tourailles et, par une ouverture ménagée dans le mur, on jette directement sur la touraille le résidu de l'évaporation. La torréfaction ou le frittage de l'acétate de chaux a pour objet principal d'en éliminer facilement et à peu de frais les dernières portions d'eau difficiles à expulser, à un degré tel que le produit fini offre la teneur commerciale usuelle de 80-82 p. 100 en acétate de calcium.

On a en outre pour but l'élimination aussi complète que possible des huiles volatiles de goudron, des restes de goudron, etc., que la lessive, malgré qu'elle ait été amenée à une réaction légè-

rement acide, renferme mécaniquement et retient opiniâtrement et qui communiquent à l'acétate de chaux l'odeur empyreumatique et sont la cause de la coloration brun foncé de sa solution aqueuse.

Mais ce but n'est atteint qu'incomplètement, car à la température à laquelle a lieu le frittage, l'élimination de ces produits ne saurait être parfaite. Le travail du frittage, qui n'est pas précisément très agréable, par suite du dégagement d'odeurs empyreumatiques irritantes, consiste à retourner fréquemment l'acétate de

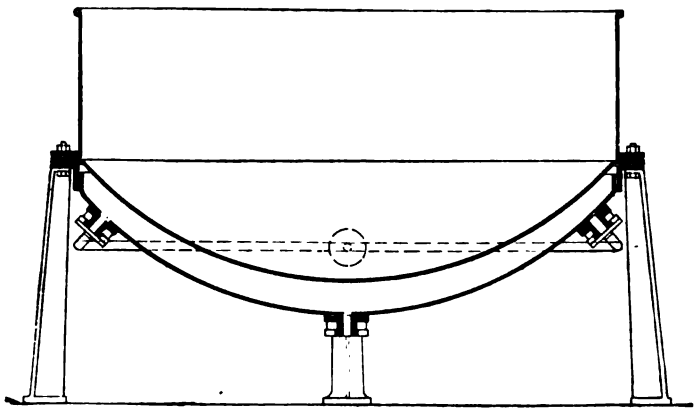


Fig. 16. — Chaudière pour l'évaporation de l'acétate de chaux. Forme ronde.

chaux, opération pendant laquelle le produit brun foncé prend peu à peu, à mesure que se prolonge le touraillage, une couleur de plus en plus claire, passant au gris; on ne peut plus alors le pétrir et il finit par ne plus offrir de résistance à l'écrasement entre les doigts.

Dès que l'acétate de chaux est devenu gris dans toute sa masse et que, pressé entre les doigts, il se résout facilement en une poudre sèche, le frittage est terminé. On a alors coutume, à l'aide d'un rouleau à main (analogue au rouleau employé pour les routes), de l'écraser un peu sur le séchoir même et après cela de le mettre dans des sacs, qui en contiennent ordinairement 60-70 kilogrammes environ. Ce produit représente l'*acétate de chaux gris* du commerce et il offre à peu près la composition quantitative suivante :

Eau.	10 p. 100
Acétate de calcium (maximum).	84 —
Éléments étrangers (goudron, CaO, $CaCO^3$, etc.) .	6 —

De ces 10 p. 100 d'eau, 4-6 p. 100 sont expulsés dès la température de 150°, le reste ne l'est qu'à une haute température.

Comme l'acétate de chaux est vendu sur la base de 80-82 p. 100, mais que les unités pour cent en plus ne sont pas comptées, le fabricant n'a aucun intérêt à effectuer le frittage à des températures auxquelles ce produit commence à perdre sa teneur normale en eau.

Acétate de chaux brun. — Indépendamment de l'acétate de chaux gris, on trouve encore dans le commerce un deuxième sel de chaux de l'acide pyroligneux, lequel est désigné sous le nom d'*acétate de chaux brun*. Suivant sa provenance, ce dernier est de qualité extrêmement variable, et aujourd'hui c'est à peine si ce produit est fabriqué dans les grandes usines de carbonisation bu bois. La préparation de l'acétate de chaux brun se distingue essentiellement de celle de l'acétate de chaux gris, en ce que pour la préparation de ce dernier on sature du vinaigre de bois distillé, par conséquent exempt de goudron et de couleur claire, tandis que l'acétate de chaux brun est obtenu par saturation du vinaigre de bois brut, noir, contenant du goudron et généralement avec chauffage à feu direct. Le résidu fourni par l'évaporation est par conséquent chargé de la totalité du goudron contenu dans le vinaigre de bois, et comme la teneur en goudron de ce dernier s'élève à 10 p. 100 environ, il en résulte que l'acétate brun doit avoir une richesse en acétate de calcium pur beaucoup plus faible que l'acétate gris, et cette richesse oscille entre 50 et 65 p. 100.

La préparation est généralement effectuée de la manière suivante : On neutralise dans des cuves le vinaigre de bois brut avec un lait de chaux épais et ensuite on évapore la solution à siccité, le plus souvent sans s'occuper de l'esprit de bois contenu dans le vinaigre. En Russie, les paysans préparent d'après cette méthode primitive un produit de très peu de valeur, qui est acheté par les fabriques d'acide acétique d'après la teneur trouvée par l'analyse, à cause de sa composition extrêmement variable.

Les usines de carbonisation un peu mieux installées ont coutume de neutraliser le vinaigre de bois brut avec de la chaux, puis de séparer l'esprit de bois par distillation à feu direct, et de

n'effectuer qu'après cela l'évaporation du résidu resté dans la chaudière, mais en opérant également à feu nu.

Emploi du goudron de vinaigre. — Des produits renfermés dans le vinaigre de bois : l'acide acétique, l'esprit de bois et le goudron, nous avons suivi jusqu'ici le traitement des deux premiers et il ne nous reste plus qu'à examiner celui du goudron.

Comme on l'a déjà dit, le vinaigre de bois clarifié contient encore *en dissolution* une certaine quantité de goudron, et la teneur en goudron du vinaigre de bois est directement proportionnelle à sa teneur en acide acétique, ainsi qu'en esprit de bois, parce que c'est uniquement à ces produits que le vinaigre de bois doit sa propriété de dissoudre du goudron. Comme c'est à la présence de ce dernier qu'est due la couleur du vinaigre de bois, les sortes de vinaigre brutes foncées renferment relativement beaucoup d'acide acétique et d'alcool méthylique, tandis que les sortes claires en contiennent des quantités relativement faibles. Lorsque le vinaigre de bois chargé de goudron est soumis à la distillation dans le système à trois chaudières, le goudron reste comme résidu. On laisse ce dernier dans la chaudière pendant quelques opérations ; on le vide ensuite dans des caisses mobiles et on le brûle, parce que, à cause de sa solubilité partielle dans l'eau il ne peut pas trouver un meilleur emploi.

La manière dont est effectuée la combustion de ce produit est décrite avec détails à la page 135.

Traitement du goudron de bois. — Notre guide nous ramène à la principale fosse à goudron, qui se trouve au-dessous des six cuves de clarification pour le vinaigre de bois brut et dans laquelle, de ces cuves, le goudron est envoyé à l'aide des dispositifs décrits précédemment. Ce goudron renferme, indépendamment du vinaigre de bois et de l'esprit de bois, les éléments indiqués aux pages 45 et 153, et parmi lesquels les hydrocarbures notamment étaient employés comme matières éclairantes et lubrifiantes dans les temps où l'industrie de l'éclairage n'était pas encore arrivée au degré de perfection actuelle et alors que les produits de la distillation du pétrole n'avaient pas encore fait leur apparition

sur le marché. Par suite de l'énorme développement des industries de la distillation du pétrole, de la houille et du lignite, on peut actuellement se procurer les produits contenus dans le goudron de bois en quantités infiniment grandes à des prix auxquels on ne peut pas arriver à obtenir les produits de la distillation du bois. C'est pour cela que — comme nous le fait remarquer notre guide — le traitement du goudron de bois ne joue plus actuellement dans les usines de carbonisation du bois qu'un rôle secondaire, et lorsque les conditions locales n'offrent pas de débouchés avantageux pour les huiles légères et les huiles lourdes, ainsi que pour le brai, on se contente d'extraire les quantités d'esprit de bois et d'acide acétique encore contenues dans le goudron, et il reste alors le goudron du commerce anhydre dans le sens technique.

Indépendamment de ces deux éléments, la créosote contenue dans le goudron résultant de la distillation du bois de hêtre, qui est aujourd'hui très employée pour combattre la tuberculose, offre aussi de l'importance, et, suivant les circonstances, ce produit d'un prix élevé peut inciter le fabricant à traiter le goudron, que ce dernier livre au fabricant de créosote une huile brute très chargée de créosote ou que même il effectue la préparation à l'état pur de la créosote et du gaïacol.

On emploie donc des appareils différents, suivant que l'on veut seulement déshydrater le goudron ou le soumettre à un traitement complet. Dans la plupart des cas, on suit le premier procédé, dans lequel on n'a besoin que de soumettre le goudron à une distillation conduite avec soin et pratiquée dans une chaudière en cuivre chauffée à l'aide d'un serpentin (fig. 17). Cette opération est fréquemment pratiquée dans la chaudière à vinaigre du système à trois chaudières, en supprimant sa communication avec les chaudières à chaux et la reliant directement avec le réfrigérant. A l'aide d'un tuyau de la pompe à vinaigre, que par un robinet à trois voies, on met en communication avec la fosse à goudron, on refoule celui-ci, lorsqu'il s'en est accumulé une charge, dans la chaudière à vinaigre du système à trois chaudières ou dans la chaudière d'un appareil particulier construit d'une façon analogue (fig. 17) et ensuite on chauffe avec précaution. Au bout de peu de temps, le

goudron s'échauffe, et il sort du réfrigérant du vinaigre de bois limpide, contenant de l'esprit de bois et des huiles de goudron légères. La distillation doit être conduite avec précaution et lentement, parce que lorsque passent les portions aqueuses, le goudron a une grande tendance à s'enlever. Dès que le distillatum ne s'écoule plus que goutte à goutte, la distillation est achevée, et à ce moment on a retiré comme distillatum 20-25 p. 100 de la charge. Comme résultat moyen de la distillation de 5 000 litres

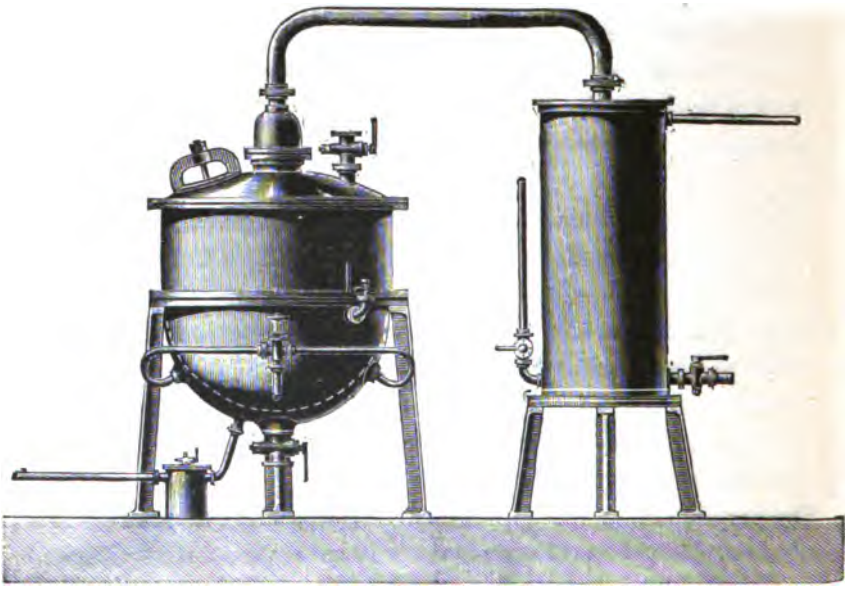


Fig. 17. — Appareil distillatoire pour la préparation du goudron anhydre.

de goudron, on obtient environ 1 000 kilogrammes de distillatum total, renfermant environ 800 kilogrammes de vinaigre de bois brut et 200 kilogrammes d'huiles légères. Le vinaigre de bois, dépouillé mécaniquement de l'huile est traité en même temps que le vinaigre de bois brut clarifié. Le goudron restant dans la chaudière est, après refroidissement, écoulé directement dans les tonneaux où il doit être expédié.

Ainsi se termina notre visite des ateliers de traitement du vinaigre de bois brut, et lorsque notre guide, nous ayant conduit dans les bâtiments des chaudières à vapeur et des machines, nous

y eut laissé jeter un coup d'œil rapide, nous le suivons dans les bureaux, où des photographies suspendues aux murs attirent notre attention.

Nous étant approché, nous voyons des images qui représentent l'ancienne disposition de l'usine et nous permettent de reconnaître que l'établissement que nous venons de visiter n'avait pas du tout dans les premiers temps le même aspect que celui qu'il offre aujourd'hui, par suite des perfectionnements dont il a été l'objet. On nous dit que l'usine reproduite par les photographies était dès le début défectueuse, parce qu'on n'avait pas eu affaire pour sa construction et la fourniture des appareils à des personnes convenables. En général — ajoute notre mentor — il est indispensable pour l'exploitation rationnelle d'une industrie que le plan de l'usine soit bien conçu et qu'il soit établi d'après des données résultant de l'expérience pratique, et si quelqu'un avait l'intention d'établir une usine moderne de carbonisation du bois, il pourrait, s'il n'est pas lui-même un professionnel consommé, c'est-à-dire s'il n'a pas une connaissance parfaite non seulement de l'usage des dispositifs à établir, mais encore de leur mode de construction, s'adresser à une pareille société ou en général à une personnalité, qui a déjà établi *avec succès* de semblables usines. Notre guide appuie sur les expressions de *semblables usines* et *avec succès*, car cela ne veut pas dire que la personnalité en question doit avoir construit et installé les établissements peut-être les plus grands du monde; on ne devrait pas non plus tenir compte de ce qu'une pareille société a effectué d'une façon irréprochable des installations analogues en apparence, comme, par exemple, des fabriques d'alcool, des usines pour la préparation d'autres produits de distillation, etc., et il n'importerait pas non plus que les ateliers en question possédassent des dispositifs mécaniques éprouvés et une excellente renommée, mais il est avant tout absolument indispensable que les établissements construisant et fournissant les appareils pour la carbonisation du bois et les industries qui s'y rattachent, comme la fabrication de l'acide acétique, de l'acétone et de la formaldéhyde, etc., soient en position de vérifier l'exactitude des plans de construction qui leur sont soumis d'après leur propre expérience ou sur des appareils construits spécialement pour cette

industrie. On se tromperait complètement, si par hasard on copiait des appareils pour des branches d'industrie analogues, comme, par exemple, pour l'industrie de l'alcool, déjà mentionnée. Dans les rectifications que l'on a à effectuer, il ne s'agit pas seulement d'une simple concentration, comme dans l'industrie de l'alcool, mais de la séparation extrêmement minutieuse des corps étrangers qui accompagnent les produits fabriqués, parmi lesquels nous ne pouvons mentionner ici que la série des corps empyreumatiques et l'acétone. Ce qui vient d'être dit des appareils de rectification. convient aussi tout à fait, par exemple, pour les cornues où est effectuée la carbonisation. Vouloir employer telles quelles les cornues qui sont en usage dans la fabrication du gaz de houille ou appliquer à l'industrie de la carbonisation du bois les enseignements résultant de la pratique de la distillation de la houille, conduirait inévitablement à des mécomptes.

Notre guide nous signale un cas tout particulier, dans lequel une usine de distillation du bois se fit établir, malgré les avertissements les plus pressants de quelques professionnels, une pareille installation de cornues par une fabrique, qui avait comme spécialité la construction des usines à gaz. Le résultat fut naturellement négatif. Une autre importante usine de distillation du bois, qui fit établir une installation de cornues par un ingénieur des mines renommé, fut forcée de reconnaître au bout de peu de temps que les enseignements d'autres branches d'industrie ne peuvent pas être appliqués directement à la carbonisation du bois.

De nombreuses personnalités et sociétés, ajoute encore notre mentor, se mettent toujours à la disposition du nouvel arrivant dans la branche d'industrie, toutes prêtes qu'elles sont à mettre à son service contre compensation leur science et leur expérience. Il y a d'abord le groupe des marchands de recettes et de plans qui cherchent à vendre moyennant un faible dédommagement des plans de construction et des procédés infaillibles, généralement appelés procédés *pratiques*. Vient ensuite, comme deuxième groupe, la série des contremaîtres, des ouvriers instructeurs, des distillateurs, etc., qui généralement avec des exigences encore plus modestes offrent leur grande expérience contre l'octroi d'une position. Ces gens prétendent le plus souvent tout comprendre,

peuvent même tout faire, naturellement ils n'ont besoin ni de chimistes, ni d'ingénieurs, ni d'autres personnes, parce que, comme on dit, ils ont déjà tout fait par eux-mêmes. Indépendamment de ces professionnels, qui en réalité ont déjà acquis une certaine expérience pratique et sont en position d'étayer leurs offres sur leur bonne renommée, s'offrent naturellement tous les ateliers qui *croient* pouvoir ériger les établissements en question. J'ai déjà précédemment, continue notre guide, indiqué quel danger il y a à charger le dernier groupe d'entrepreneurs des installations en question.

Notre guide n'a pas naturellement l'intention de recommander directement ou indirectement telle ou telle personne. Il laisse au contraire à chacun le soin de chercher une personnalité convenable pour le dessein qu'il veut mettre à exécution. Toutefois, sur un autre point, il désire nous faire encore remarquer, parce que c'est un cas ancien et qu'on voit toujours se reproduire, que, dans les installations nouvelles, l'emploi des moyens existants, afin d'épargner de la dépense, joue souvent un grand rôle, mais ne constitue en réalité qu'une fausse économie. Tandis que très fréquemment des sommes relativement très considérables sont sacrifiées pour le bâtiment, on économise inutilement sur les objets de l'installation proprement dite. Par exemple, il y a des gens qui ne limitent pas seulement l'épaisseur de paroi des cornues et des autres appareils au degré strictement nécessaire, mais veulent la réduire encore le plus possible au-dessous de ce degré. En outre, il en est beaucoup qui pensent que les métaux chers pourraient être avantageusement remplacés, dans ce cas notamment le cuivre par le fer, très fréquemment aussi l'argent par l'argile. Souvent aussi, on a fait de fausses économies lors de la confection et de l'établissement du réseau des conduites. On devrait toujours placer les conduites de façon que le réglage des liquides et des vapeurs y circulant puisse avoir lieu là où les hommes qui en ont la charge ont leur poste fixe.

L'utilisation défectueuse des différences de niveau est encore une faute très fréquemment commise dans les nouvelles installations. Pour une distillerie en particulier, où déjà les produits de distillation montent et descendent par suite du mouvement qui leur

est communiqué, une pareille observation ne devrait pas du tout être nécessaire, et cependant on trouve des usines, insiste notre guide, dans lesquelles — par suite de la position défectueuse des appareils de condensation — d'énormes dispositifs de transports sont nécessaires. Qu'on n'oublie pas non plus, car cela est d'un intérêt de premier ordre, l'établissement de dispositifs convenables pour assurer la sécurité, c'est-à-dire permettant aussi bien d'éviter les dangers d'incendie, que d'assurer l'extinction rapide des incendies une fois qu'ils se sont déclarés. Enfin, il ne faut pas manquer de songer aussi aux ouvriers et on doit aussi faire en sorte que les ateliers où ils travaillent soient bien aérés et offrent des dispositions en rapport avec les opérations qui doivent y être pratiquées.

Le cercle des personnes, qui sont réellement parfaitement au courant des dispositifs que nécessitent l'industrie de la carbonisation du bois et des industries qui s'y rattachent et qui en même temps savent diriger avec une compétence parfaite la fabrication elle-même est naturellement très petit. Cela a sa raison d'être dans ce fait, que vers le milieu de l'année 1884 l'exploitation des établissements de carbonisation du bois se concentra entre les mains d'un groupe d'un petit nombre de fabriques, qui, dans leur propre intérêt, s'étaient imposé l'obligation de garder le secret de tout ce qui pouvait concerner leur industrie.

Les gens qui ont grandi avec ou dans cette industrie sont donc les seuls capables de produire quelque chose d'utile.

Nous quittons maintenant la fabrique, à la visite de laquelle le lecteur a certainement participé par la pensée ; cette visite lui a montré tout l'ensemble du travail de la carbonisation du bois à feuilles larges dans des cornues horizontales, et tous les produits ont pu être suivis depuis leur origine jusqu'à leur transformation en la forme commerciale usuelle.

2. Usine de carbonisation avec cornues verticales.

Après avoir appris à connaître, abstraction faite des bâtiments des chaudières à vapeur et des machines, dont il sera question ultérieurement, toutes les machines et tous les appareils nécessaires pour la mise en pratique de la carbonisation du bois et le

traitement des produits bruts, nous devons également soumettre à un examen détaillé d'autres systèmes de carbonisation.

Construction et disposition dans les fours des cornues verticales. — Comme les *fours de carbonisation* — c'est-à-dire les enceintes en maçonnerie dans lesquelles est effectuée la préparation du charbon — n'appartiennent pas, en tant que forme d'appareils à carboniser devancés depuis longtemps, au cadre de notre ouvrage, il ne nous reste plus à proprement parler, pour ce qui concerne le traitement du bois à feuilles larges ou d'autres bois en gros morceaux, qu'à nous occuper de la disposition des *cornues de forme verticale* et des *cornues de très grande capacité*.

Les *cornues verticales* sont généralement employées pour les bois à feuilles larges et elles sont ordinairement construites dans les mêmes dimensions que les cornues horizontales étudiées précédemment, c'est-à-dire avec environ 3 mètres de hauteur et 1,25 mètre de diamètre. Elles sont suspendues tout à fait librement dans le four, où elles sont introduites et d'où elles sont retirées à l'aide d'une grue, mue électriquement ou d'une autre manière. Au moyen d'un rebord que porte la cornue supérieurement et par lequel elle repose sur un anneau, dont le four est muni à sa partie supérieure, elle est maintenue en suspension dans ce dernier. La cornue elle-même est munie d'un couvercle, dont la construction ne diffère pas de celle du couvercle des cornues horizontales et qui est également fermé de la même façon que celui de ces dernières. Le chauffage des cornues est effectué d'après le même principe que les cornues horizontales, c'est-à-dire que l'on fait en sorte que les flammes ne se mettent jamais en contact direct avec la cornue et que celle-ci soit chauffée uniformément sur toute sa périphérie. Le foyer est disposé de la façon suivante : on établit la grille à 1,5-2 mètres au-dessous du fond de la cornue et en outre on protège ce dernier au moyen d'une voûte ajourée. Avec un foyer ainsi disposé, on est obligé de donner au four une très grande hauteur, ce qui augmente beaucoup les frais de construction du four et des bâtiments. C'est pour cela que fréquemment aussi on construit un avant-foyer devant la cornue et entre la grille et la maçonnerie enveloppant la cornue on établit un pont de chauffe élevé, qui brise les flammes

montant de la grille, de sorte qu'il n'arrive sous la cornue que des gaz sans flamme. Ces derniers traversent l'espace laissé entre la cornue et la maçonnerie ; ils se dégagent ensuite supérieurement dans un canal abducteur, qui se trouve un peu au-dessous de l'anneau en fonte dont le four est muni à sa partie supérieure pour soutenir la cornue, et de ce canal les gaz se rendent par le rampant dans la cheminée. Avec cette disposition de foyer que nécessitent les cornues verticales, il est difficile de chauffer deux cornues par un feu commun, ce qui naturellement augmente dans une certaine mesure la consommation de combustible.

Chauffage au gaz de gazogènes. — C'est pour cela que dans les dispositifs avec cornues verticales on a abandonné le chauffage isolé de chaque cornue et que pour le chauffage commun des cornues on a recours à un foyer central comme dans le chauffage bien connu aux gaz de gazogènes, lorsque toutefois le permet l'importance de l'usine. Le gazogène est placé à côté de la série des cornues, afin d'empêcher les pertes de chaleur inévitables avec de longues conduites adductrices du gaz. Un gazogène est, comme on le sait, conduit de façon que par la combustion incomplète avec de l'air (air primaire) d'une couche de houille, suffisamment haute et chaude, il se forme un mélange gazeux composé essentiellement de produits de distillation de la houille (hydrogène, méthane, éthylène, vapeurs de goudron) et que ce mélange soit dirigé par des canaux dans la chambre de combustion proprement dite, où il est mélangé avec une nouvelle quantité d'air (air secondaire) et brûlé. Cet air secondaire est, ainsi que l'air primaire, réchauffé dans un récupérateur particulier par les gaz de combustion se rendant dans la cheminée, et l'on arrive ainsi à utiliser le combustible d'une façon très favorable. C'est à cause de cette circonstance, combinée avec un réglage de la chaleur tout à fait uniforme, que le chauffage au gaz de gazogènes est maintenant si répandu dans l'industrie, et j'ai appris qu'avec les cornues dont nous nous occupons ici on a obtenu par l'emploi de ce mode de chauffage des résultats favorables.

Manœuvre des cornues verticales. — Comme nous l'avons déjà fait

remarquer précédemment, les cornues ne sont pas fixes dans la maçonnerie qui les entoure, mais, la distillation effectuée, elles peuvent, en vue de leur vidange, être retirées de la maçonnerie, parce que la vidange des cornues verticales fixes par une porte établie dans leur fond n'a pas été adoptée, le charbon lors de l'extraction de ces appareils se réduisant inévitablement en fragments.

Vidange des cornues verticales. — On a donc été amené à soulever les cornues, une fois la distillation achevée, afin de les vider, et c'est ce que l'on fait à l'aide d'une grue mobile au-dessus de la série des cornues et généralement actionnée au moyen de l'électricité. Cet appareil saisit la cornue par le dispositif de suspension dont son bord supérieur est muni et la transporte vers l'emplacement où l'on doit la laisser refroidir. Pendant que cette cornue se refroidit, afin d'en pouvoir vider le charbon plus commodément et avec plus de sécurité, on place dans le foyer devenu libre une deuxième cornue préalablement chargée de bois, de façon que le travail ne soit qu'à peine interrompu. Mais il ne faut pas oublier que si l'on a cet avantage, on a aussi l'inconvénient d'être obligé pour obtenir la même production qu'avec les cornues horizontales d'avoir un nombre double de cornues verticales. Mais comme cette circonstance rend nécessaire un capital d'établissement beaucoup plus important et occasionne aussi une usure plus grande des cornues et de la maçonnerie, on a été conduit à procéder comme avec les cornues horizontales, c'est-à-dire à vider le charbon aussitôt la distillation achevée dans des caisses ou étouffoirs en tôle mince, afin de rendre la cornue immédiatement libre pour une nouvelle charge.

La cornue retirée du foyer est, à l'aide de la grue, déposée dans une machine à décharger, qui consiste en un appareil basculant, tout à fait analogue à ceux dont on se sert généralement pour vider les ballons de verre. Cet appareil consiste en un panier en fer solidement construit et muni de deux tourillons latéraux reposant dans des coussinets. On peut faire tourner le panier sur ces tourillons par l'intermédiaire d'un engrenage et il peut se maintenir de lui-même en toute position. Il y a en outre un dispositif

qui empêche la cornue de tomber du panier. Lorsque la cornue a été déposée dans le panier et qu'elle y a été fixée, on dévisse l'étrier maintenant le couvercle, on enlève ce dernier et on vide le contenu de la cornue dans un étouffoir poussé au-dessous d'elle. Laissant la cornue en position horizontale, on la charge ensuite de nouveau avec du bois, de la même façon que les cornues horizontales, on remet le couvercle en place et on transporte la cornue dans le four, afin de procéder à une nouvelle distillation. Tous les autres dispositifs d'une usine avec cornues

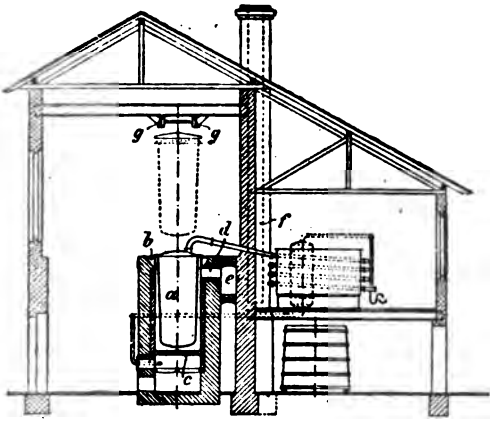


Fig. 18. — Atelier de carbonisation du bois avec cornues verticales; coupe transversale.

verticales sont tout à fait semblables à ceux dont il a été question précédemment, de sorte que nous n'avons pas besoin de parler plus longuement de ces usines.

[Un atelier de carbonisation avec *cornues verticales* est représenté par les figures 18, 19 et 20. Les cornues *a*, au nombre de 10, reposent sur les anneaux en fonte *b* et sont chauffées par un foyer à grille. La voûte *c* protège le fond des cornues de l'action directe de la pointe des flammes et elle est munie d'un certain nombre de trous pour le passage des gaz du foyer. Par le rampant *d*, ces derniers se rendent dans le canal collecteur *e*, d'où ils passent dans la cheminée *f*. *g*,*g* est une charpente sur laquelle se meut la grue, qui sert pour retirer les cornues des fours et les amener vers la machine à décharge *h*. *i*, *i* sont les condensateurs,

desquels le produit liquide de la distillation coule, par la gouttière *k*, dans les cuves de dépôt *l*, *l*. *m* est la conduite par laquelle se rendent au réfrigérant *n* les gaz non condensables pour y être

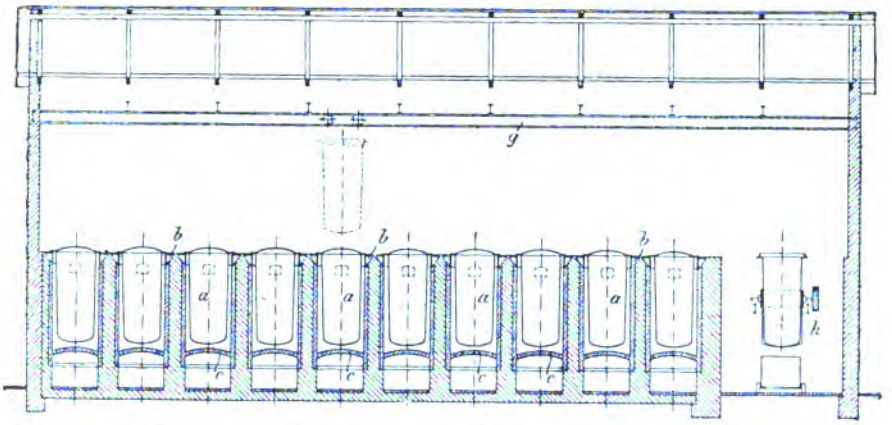


Fig. 19. — Atelier de carbonisation du bois avec cornues verticales; coupe longitudinale.

débarrassés des particules d'acide brut qu'ils ont pu entraîner; de *n*, les gaz se rendent ensuite dans les foyers par le tube *o*.

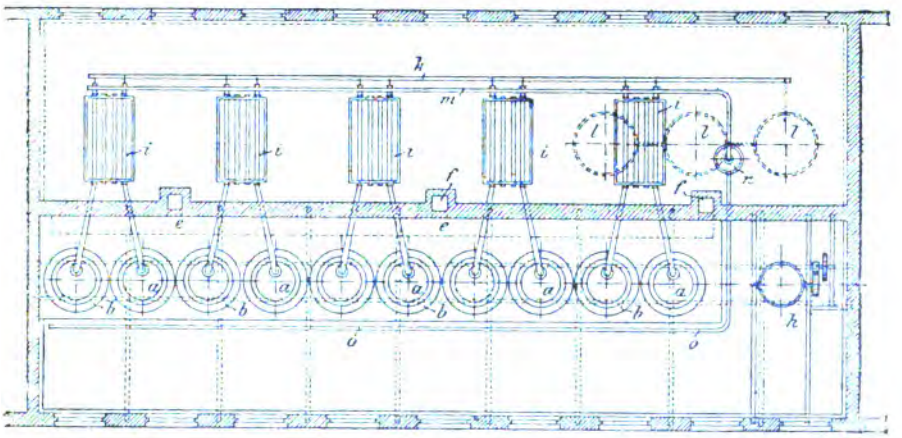


Fig. 20. — Atelier de carbonisation du bois avec cornues verticales; plan.

La figure 21 représente un dispositif avec avant-foyer (voy. p. 85), *a* est la cornue, *b* l'anneau de fonte sur lequel elle repose; *c* est le foyer à grille, *i* le pont de chauffe, *e* la voûte perforée

protégeant le fond de la cornue et *d* le canal annulaire où se rassemblent les produits de la combustion, pour se rendre ensuite par *g* dans la cheminée.]

Si maintenant nous cherchons à nous rendre compte des avantages des cornues verticales sur les cornues horizontales, nous voyons qu'un seul et unique avantage semble résider dans l'obtention de charbon en gros morceaux, si celui-ci se refroidit dans la cornue même et s'il n'en est retiré qu'après le refroidissement. Si, au contraire, on effectue la vidange de la cornue aussitôt après la distillation, en se servant de l'appareil basculant mentionné plus haut, cet avantage disparaît; si, en outre, on considère quels

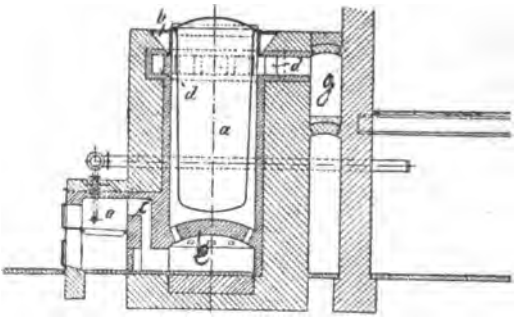


Fig. 21. — Dispositif avec avant-foyer pour le chauffage des cornues verticales.

énormes frais une usine avec cornues verticales exige, à cause des plus grandes dimensions du four et des bâtiments, de l'usure plus considérable des cornues, de l'installation et de la manœuvre de la grue, et si de plus on songe qu'avec de plus grands frais on obtient tout au plus les mêmes rendements qu'avec l'installation moins coûteuse des cornues horizontales, on est forcé de conclure que les cornues verticales ne peuvent pas offrir d'avantages au fabricant.

3. *Cornues de grandes dimensions.*

Indépendamment des formes de cornues mentionnées précédemment, on emploie aussi çà et là des cornues beaucoup plus grandes, ayant 4-10 mètres cubes de capacité et même plus, mais sans que cette forme ait été généralement adoptée. Cepen-

dant, on se sert aussi, même encore aujourd'hui, pour la carbonisation du bois de souches de pin, de fours en maçonnerie ayant environ 30 mètres cubes de capacité, et en définitif ces dispositifs ne représentent rien autre chose que de grandes cornues en maçonnerie.

Fours-meules. — Cette forme de cornue, qui remonte à l'antiquité, n'est cependant employée que pour des usages tout à fait particuliers, par exemple, pour la carbonisation du bois de souches de pin, et dans ce cas le profit résultant de l'obtention du goudron de Suède très apprécié et de l'huile de pin permet de renoncer à la séparation de l'alcool méthylique et à la fabrication d'acétate de chaux. Mais il est évident que ces fours ne peuvent pas servir pour la carbonisation du bois de hêtre, dans laquelle un rendement élevé en esprit de bois et en acétate de chaux est absolument indispensable. Pour éviter les pertes, en esprit de bois notamment, résultant de la perméabilité de la maçonnerie, on a été conduit à construire en fer cette forme de four, et c'est ainsi qu'ont pris naissance les dispositifs dits *fours-meules*, qui ont été proposés en diverses circonstances pour la carbonisation du bois. Ce sont des récipients en fer, qui sont traversés par des tubes, à l'aide desquels est amenée à l'intérieur de l'appareil la chaleur nécessaire pour la décomposition du bois, chaleur qui est produite dans un foyer à grille muni de carneaux et établi au-dessous du récipient.

[Un four-meule à section carrée de 3 mètres de côté, avec une hauteur de 4,7 mètres est représenté par les figures 22 à 25. A est le récipient, dont la partie supérieure est en tôle de 6 millimètres environ d'épaisseur, tandis que la partie inférieure et le couvercle sont faits avec de la tôle de 10 millimètres. Pour plus de commodité, on peut donner au fond, comme le montre la figure 22, une certaine inclinaison vers les ouvertures de vidange *b*, *b*. Les tubes de chauffe, qui sont en fonte, sont fixés au fond et au couvercle de *a*, de façon que les gaz ne puissent pas pénétrer dans le récipient. Une voûte épaisse supporte ce dernier et recouvre en même temps le foyer. De la grille *c*, la flamme passe, d'une part, par les carneaux *d*, *d*, dans des tubes d_1, d_1 et,

d'autre part elle enveloppe la partie inférieure du récipient, en circulant dans les carneaux *e* et *f*, et pénètre ensuite dans les tubes e_1 et f_1. Les tubes de chauffe communiquent avec des tubes abducteurs, dans lesquels se trouvent des soupapes *g*, au moyen desquelles on peut régler le chauffage et par suite la marche de la carbonisation. Le bois est chargé dans le récipient *a* par les deux ouvertures *h*, *h*, ménagées dans le couvercle ; ces ouvertures sont munies d'une fermeture avec étrier et vis de pression,

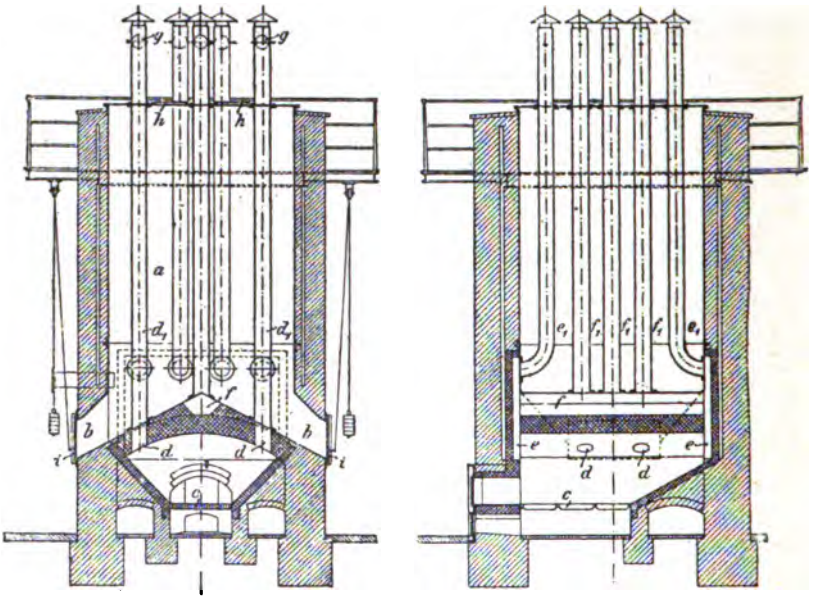


Fig. 22 et 23. — Four-meule ; coupes verticales.

ou d'une fermeture ordinaire à vis. Les ouvertures de vidange *b*, *b*, sont pourvues de fermetures analogues *i*, *i*, qui sont équilibrées au moyen de contrepoids, comme cela est indiqué dans la figure 22. Afin de ne pas laisser refroidir le four trop longtemps et de ne pas perdre de charbon par combustion, la vidange et le chargement doivent avoir lieu rapidement. C'est pour cela que les ouvertures de vidange sont larges, de façon que plusieurs ouvriers puissent tirer le charbon de chaque côté du four. Pour avoir le bois sous la main lors du chargement, on établit autour de la partie supérieure du four une galerie, sur laquelle le bois

est entassé ; ce dernier y est amené au moyen d'un monte-charge ou d'un plan incliné].

Bien qu'il semble séduisant de mettre en œuvre des charges aussi grandes, les avis de ceux qui ont travaillé d'après ce système sont cependant très partagés, et une usine installée en Russie avec de pareils fours-meules ne serait pas allée au delà de la période d'essais, celle-ci n'ayant fourni que des résultats négatifs.

Si on n'a employé jusqu'ici que rarement des cornues de grande capacité, c'est-à-dire contenant 10-15 mètres cubes, c'est surtout

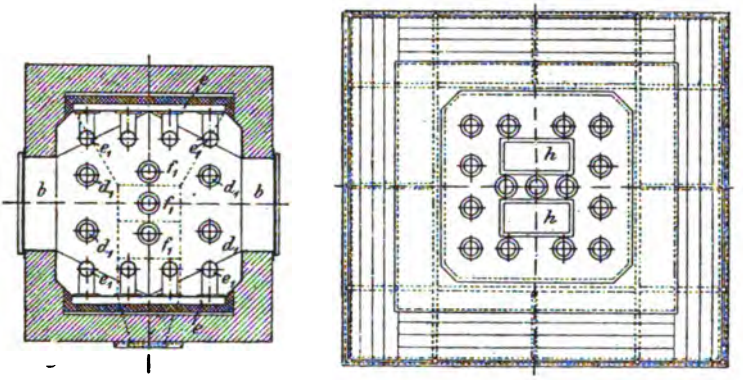


Fig. 24 et 25. — Four-meule : coupes horizontales.

parce qu'il est très difficile de vider rapidement, *aussitôt* la distillation achevée, de grandes quantités de charbon incandescent *sans* influencer la qualité de ce dernier. Pendant que cette opération peut, avec les cornues de 3 mètres cubes de capacité généralement employées, être effectuée dans l'espace de quelques minutes et par travail manuel, la vidange de cornues de plus grande capacité exige beaucoup plus de temps, et avant tout elle n'est guère possible qu'avec l'aide de dispositifs mécaniques. La prolongation de la durée du tirage du charbon fait naturellement qu'une partie de ce dernier se met à brûler, pendant qu'on tire l'autre, et alors le charbon se brise et se réduit en petits morceaux.

Des inconvénients analogues se présentent lors du *chargement* des très grands fours, si celui-ci doit avoir lieu aussitôt après que

la distillation est achevée. L'introduction dans la cornue de grandes quantités de bois exige toujours un temps considérable et pendant qu'une partie du bois est encore en voie de chargement, une partie de celui qui est déjà introduit dans l'appareil commence à distiller sous l'influence de la chaleur rayonnante de la maçonnerie du four, ce qui rend très difficile le travail du chargement et occasionne inévitablement des pertes. On peut toutefois remédier à cet inconvénient en plaçant *préalablement* le bois dans un récipient approprié facilement transportable, et ensuite introduire ce dernier dans le four. De cette façon, le chargement est naturellement beaucoup plus rapide, et de même on peut à l'aide de ce récipient effectuer facilement le tirage du charbon sans que ce dernier soit endommagé.

Cornues américaines. — D'après les communications que je dois à l'amabilité de M. l'ingénieur Ludwig Meyer, de Hanovre[1], ce dernier a eu fréquemment l'occasion de voir en Amérique fonctionner des cornues, avec une capacité de charge de 15 mètres cubes de bois. Ce sont des cornues horizontales, qui sont construites d'une façon tout à fait analogue à celles dont on se sert en Europe ; elles sont établies l'une à côté de l'autre dans des foyers alimentés avec des gaz naturels peu chers. Deux ou trois wagonnets placés l'un derrière l'autre et contenant chacun 5 mètres cubes de bûches sont poussés dans les cornues. Les produits de la distillation sont conduits dans le condensateur par des tuyaux abducteurs adaptés sur la partie supérieure des cornues. La distillation dure environ 24 heures ; lorsqu'elle est achevée, les wagonnets remplis de charbon incandescent sont retirés des cornues à l'aide d'une locomotive et ils sont amenés dans une chambre de refroidissement établie à une faible distance vis-à-vis des cornues, dans laquelle le charbon se refroidit à l'abri de l'air.

En Russie, on se sert aussi fréquemment de cornues de 5 mètres cubes de capacité et offrant la forme de caisses quadran-

[1] Depuis lors, l'auteur a eu l'occasion d'observer également par lui-même à Michigan (États-Unis) de pareilles cornues avec 20 mètres cubes de capacité de charge répartis dans deux wagonnets, et le fonctionnement de ce dispositif ne laissait rien à désirer.

gulaires, dont la vidange a lieu de la façon la plus primitive, par extraction directe du charbon, opération pendant laquelle, par suite du temps relativement long qu'elle exige, il brûle naturellement une quantité de charbon assez grande.

B. — Carbonisation du bois à feuilles aciculaires.

Après avoir décrit dans les pages qui précèdent les formes d'appareils les plus employées pour la distillation des bois à feuilles larges, ainsi que le traitement du produit brut de la distillation pour acétate de chaux, esprit de bois et goudron, examinons les différences que présente la distillation du bois à feuilles aciculaires, en vue de l'extraction de l'huile de pin et du goudron de Suède.

Bénéfices. — Comme on l'a déjà dit précédemment, la carbonisation des bois à feuilles aciculaires, des bois résineux, ne peut procurer des bénéfices que si le bois est à un prix tout à fait modéré, car 1 mètre cube de bois de conifères séché à l'air ne fournit généralement que des rendements en acétate de chaux et esprit de bois moins grands que ceux que l'on obtient avec les bois à feuilles larges.

Si l'on admet pour les bûches de hêtre et les bûches de bois résineux rendues à l'usine le même prix de 6,25 fr. et si l'on compte par mètre cube de bois de hêtre un rendement de :

100 kg.	de charbon à	6,25 fr.	=	6,25 fr.
24 —	d'acétate de chaux à. . . .	21,25	=	5,10
4-5 —	d'esprit de bois à	100,00	=	5,00
25 —	de goudron à.	3,75	=	0,95
		Soit		17,30 fr.

on obtiendrait comme bénéfice par mètre cube 17,30 fr.— 6,25 fr. = 11,05 fr., d'où il faut déduire les frais de fabrication, s'élevant par mètre cube de 7,50 fr à 8,75 fr. Il reste donc par mètre cube comme bénéfice net 2,50 fr. en moyenne. Si maintenant on fait le même calcul pour le bois résineux, on obtient le résultat suivant :

1 mètre cube de bois résineux fournit environ :

92-95	kg.	de charbon à	6,25 fr.	= 5,75 fr.
9	—	d'acétate de chaux à. . .	21,25	= 1,90
1,5-2	—	d'esprit de bois à. . . .	100,00	= 2,00
8	—	d'huile de pin à.	43,75	= 3,50
30	—	de goudron à	12,50	= 3,75
			Soit.	16,90 fr.

On a donc un bénéfice par mètre cube de 16,90 fr., desquels il faut retrancher de 13,75 fr à 15 fr pour le prix de la matière première et les frais de fabrication, de sorte qu'il reste également 2,50 fr. environ par mètre cube.

Il résulte de là que le bois des conifères ne peut être carbonisé avec profit, que si les faibles rendements en charbon, acétate de chaux et esprit de bois sont compensés par les bénéfices réalisés sur la vente de l'huile de pin et du goudron, et ce dernier produit étant très apprécié sa qualité offre une importance toute particulière.

Carbonisation du bois de souches de pin. — Dans un grand nombre de forêts, on peut se procurer du bois résineux sous la forme de souches de pin à un prix assez bas pour que sa carbonisation soit rémunératrice ; en Russie et aussi depuis longtemps déjà dans la Prusse orientale, dans la Silésie, dans la Lusace et dans d'autres contrées de l'Allemagne riches en conifères (Harz, Thuringe), cette matière est traitée avantageusement pour huile de pin (voy. p. 48), charbon et goudron, et le plus souvent le vinaigre de bois brut dépouillé de l'huile de pin n'est soumis à aucun autre traitement.

Ces souches sont ordinairement vendues telles qu'elles sont dans la terre à des entrepreneurs pour 0,25 à 0,50 fr. le mètre cube, sur la base de contrats particuliers. La plupart du temps, les entrepreneurs effectuent eux-mêmes l'extraction ou déracinement des souches, ce qui occasionne 2 fr. environ de frais par mètre cube. Le déracinement a ordinairement lieu par travail manuel, quelquefois, et plus avantageusement, il est pratiqué à l'aide de machines (machines à déraciner) de différents systèmes.

Les souches extraites de la terre sont, à l'aide de coins et de cognées, débitées de façon qu'elles puissent être emmétrées et, afin d'arriver à mieux empiler les morceaux irréguliers, noueux, on les range en demi-mètres, c'est-à-dire en tas de 1 mètre de longueur, 1 mètre de hauteur et 1/2 mètre de largeur. A l'aide de chariots ou bien par eau ou voie ferrée, les souches sont transportées dans la cour de la fabrique ; là, on les refend et souvent aussi on les sépare en bois de cœur et aubier. Le cœur contenant de la résine est carbonisé et l'aubier peu riche en cette matière est employé comme combustible dans l'opération de la carbonisation.

La carbonisation de la matière première ainsi traitée a été jusqu'ici pratiquée dans des fours-cornues en maçonnerie, désignés sous le nom de fours de la Prusse orientale. Ces dispositifs présentent la forme de ruches et sont entourés d'une enveloppe extérieure ayant la même forme ; l'intervalle resté libre entre le four et son enveloppe sert de carneau. Ces fours peuvent contenir environ 30 mètres cubes de bois de racines fendues, et avec deux fours semblables on peut effectuer en quinze jours deux carbonisations, trois tout au plus. Le chargement a lieu de la manière suivante : deux ouvriers pénètrent dans le four refroidi et ils y entassent en couches serrées le bois qu'on leur fait passer de l'extérieur, le fond ayant d'abord été garni d'une couche de bûches placées verticalement. Lorsque le bois atteint la hauteur de l'orifice de chargement ménagé à la partie supérieure du four, on jette par cet orifice la quantité de bois nécessaire pour remplir l'espace qui reste encore libre, on ouvre ensuite toutes les ouvertures et on allume peu à peu le four au moyen d'un feu de bois, que l'on entretient de la sole du four. Du point le plus bas de la sole intérieure, un large tuyau en cuivre éconduit les produits de la distillation, de sorte que, par conséquent, la distillation a lieu de haut en bas. Ce tuyau, à son extrémité antérieure, est hermétiquement fermé au moyen d'un couvercle avec étrier ; en outre, il est muni inférieurement d'un court tube-siphon, qui débouche dans une fosse à goudron, et supérieurement d'un large tube ascendant en cuivre recourbé conduisant au réfrigérant.

Au début, il ne sort de ce dernier presque rien que de l'eau et de l'huile de pin, qui sont séparées au moyen d'un récipient flo-

rentin. Dans le cours ultérieur de la distillation, le tube-siphon inférieur fournit du goudron suédois ; ce produit, qui coule chaud, peut être livré directement à la consommation. Le réfrigérant donne maintenant un vinaigre de bois à haute teneur relativement pur, avec de l'huile de pin d'une pureté moins grande ; ces deux produits sont également isolés par le récipient florentin et envoyés dans les réservoirs qui leur sont destinés. Bien que les fours en question fournissent un bon travail, ils ne peuvent pas cependant être considérés comme des appareils de carbonisation tout à fait irréprochables, parce que, par suite du long temps pendant lequel on doit les laisser refroidir, pour que l'on puisse, après le tirage du charbon, y pénétrer, afin de les charger à nouveau, on perd un temps très considérable, de sorte que ces dispositifs, malgré les grandes charges qu'ils peuvent recevoir, fournissent un rendement plus faible qu'une cornue avec une capacité de charge de 2 mètres cubes environ.

Comme en outre on ne peut pas éviter la production de fissures dans la maçonnerie intérieure de ces fours, il passe dans le carneau, par suite de la pression qui règne à l'intérieur du four, les gaz du bois non condensables, *presque tout l'esprit de bois* et une partie de l'huile de pin et de l'acide acétique ; tous ces produits brûlant dans le carneau, il en résulte des pertes considérables, qui font que les rendements de ces fours sont de beaucoup inférieurs à ceux des cornues.

Les fours, comme on l'a déjà dit, donnent du goudron suédois pouvant être livré directement à la consommation, et ce produit se présente sous deux qualités, la première offrant une nuance jaune d'or, la seconde une nuance un peu plus foncée. Le vinaigre de bois à 6 p. 100 environ et presque exempt d'esprit de bois, n'est pas ordinairement soumis, dans ces usines, à un traitement ultérieur, tandis que l'huile de pin brute est redistillée avec des vapeurs d'eau dans des cornues chauffées à feu direct, et on obtient ainsi deux qualités d'huile de pin du commerce. On cherche à utiliser le vinaigre de bois en le vendant, quand cela se peut.

On a tenté à plusieurs reprises de perfectionner ce mode de travail peu rationnel au point de vue économique, dans lequel on laisse se dégager dans l'air de grandes quantités de produits de

valeur, mais ces tentatives se sont toujours heurtées à la médiocrité des produits qui étaient alors obtenus.

Ce n'est que dans ces derniers temps que l'on est parvenu à traiter les bois résineux dans les usines modernes avec cornues, et l'auteur a eu l'occasion de visiter une pareille usine, dans laquelle le travail ne laissait rien à désirer.

Différences entre les procédés de carbonisation en fours et en cornues. — Une différence essentielle entre la carbonisation du bois à feuilles larges et celle du bois à feuilles aciculaires consiste, en ce que dans la première on n'a que peu à s'occuper du goudron, parce que celui-ci est un produit secondaire de peu de valeur.

L'obtention de bon goudron dans la carbonisation des bois à feuilles aciculaires est un facteur très important dans le calcul des bénéfices, parce que le succès d'une pareille industrie dépend en majeure partie de la production de goudron de nuance claire en quantité suffisante. Nous avons vu que le bois à feuilles aciculaires et avant tout le bois de racine des pins ou des sapins est soumis à la distillation, en vue de la fabrication de goudron, dans des fours particuliers, qui ne sont jamais assez imperméables pour s'opposer au passage des gaz produits à travers leur maçonnerie. Par suite de cela, les gaz peuvent se dégager, tandis que la majeure partie des corps à l'état de vapeurs, en traversant ce four de haut en bas, s'échappent dans le point le plus bas, et pendant le trajet abandonnent presque tous les gaz qui montent vers les parties supérieures du four. Par suite de cette circulation en sens inverse de vapeurs de liquides et de gaz, il se produit dans les dispositifs avec fours des phénomènes tout autres que dans ceux avec cornues, dans lesquels les gaz et les vapeurs se dégagent ensemble dans la même direction. Dès que, dans le travail avec fours, le goudron apparaît, il est refroidi et du mélange d'eau, d'acide acétique et d'huile de pin il se sépare presque quantitativement, de sorte que dans le réfrigérent proprement dit il n'arrive que du vinaigre de bois et de l'huile de pin, et qui s'y condensent. Les produits d'un pareil four consistent, par conséquent, en goudron anhydre et en un distillatum aqueux formé de vinaigre de bois, sur lequel flotte une huile de pin odorante assez pure. Ce n'est qu'à la fin de l'opéra-

tion, lorsque par conséquent le degré de chaleur a atteint dans le four son plus haut point, que des restes de goudron peu abondants arrivent dans le distillatum. Si l'on effectue cette opération dans les mêmes conditions dans des vases dont les parois sont imperméables aux gaz, comme des cornues, il ne se produit plus à l'intérieur du four de séparation entre les parties à l'état de vapeurs et les parties gazéiformes. Les deux groupes s'échappent dans la même direction par une seule ouverture, d'où ils se rendent dans le réfrigérant.

Par suite du courant de gaz qui accompagne continuellement les vapeurs, on n'arrive pas à séparer le goudron par *refroidissement fractionné*, comme cela est possible dans le travail avec les fours. L'action volatilisante des masses de gaz surchauffées s'échappant des cornues ne permet qu'une séparation partielle du goudron, et alors le distillatum ne se composant dans le travail avec les fours que vinaigre de bois et d'huile de pin, est accru d'un troisième produit, consistant en la majeure partie du goudron formé. Ce mélange des produits de la distillation ne manque pas naturellement d'agir défavorablement sur la qualité de l'huile de pin et de même les gaz qui dans les tubes du réfrigérant circulent au-dessus du goudron ne restent pas sans influence sur la qualité du produit. La formation de coke, qui est habituelle dans les dispositifs avec cornues, et ses conséquences secondaires ne s'observent pas généralement avec les fours, et c'est précisément cette circonstance qui jusqu'ici a été la cause de la qualité inférieure du goudron de pin obtenu avec des cornues, comparée à celle du même goudron fabriqué d'après le système des fours.

Le coke de goudron qui se forme à l'intérieur des tubes réfrigérants altère la pureté des portions de goudron, qui, la distillation continuant, coulent sur ce charbon ; ces portions prennent alors une coloration foncée, qui diminue la valeur du produit. On peut, au moyen de dispositions particulières, faire disparaître cet inconvénient de façon que rien ne s'oppose plus à la carbonisation du bois à feuilles aciculaires dans des cornues. Comme, en outre, on a reconnu que les rendements obtenus dans les cornues dépassent de beaucoup ceux que donne le même bois carbonisé dans les fours et que de plus les produits de la distillation en cor-

nues, après un traitement convenable, sont à peine inférieurs en qualité à ceux de la distillation en fours, on peut dire que la question de la distillation avec bénéfice du bois à feuilles aciculaires dans des cornues est maintenant résolue.

Traitement du bois de souches. — Une autre différence entre la distillation du bois à feuilles larges et celle du bois à feuilles aciculaires se trouve dans le traitement préliminaire du bois, si l'on part du bois de souches et non pas du bois de troncs (bûches) d'arbres résineux, l'emploi de ce dernier bois étant dans la plupart des cas exclu, à cause de son prix élevé. Les souches déterrées ou arrachées à l'aide de machines sont d'abord débarrassées sur place des radicules, etc., et ensuite fendues pour qu'on puisse les emmétrer convenablement. On a coutume de donner ces travaux à prix fait et on paie, suivant le prix usuel de la main-d'œuvre, de 1,25 fr. à 1,50 fr. par mètre cube arraché. Le bois emmétré est soumis à un contrôle, afin de vérifier si l'empilage est convenablement fait et ensuite il est présenté à l'administration forestière, qui en vue du règlement de compte, détermine avec l'acheteur la quantité du bois.

Cela fait, le bois est transporté dans la cour de la fabrique, où on l'empile et le laisse sécher. Le débitage du bois tel qu'il est effectué dans la forêt suffit pour l'emmétrage, mais non pour une carbonisation rationnelle, de sorte que dans la fabrique même, il est complètement refendu. Comme les autorités forestières n'ont recours à la poudre pour le débitage des souches que dans des cas extrêmement rares, afin de ne pas effaroucher le gibier, cette opération est effectuée à l'aide de scies circulaires. De l'emplacement où le bois est empilé, les souches sont amenées sur des chariots dans la scierie, et là elles sont débitées au moyen de scies circulaires en morceaux pouvant être facilement refendus à l'aide de la cognée et des coins. Le chargement des cornues est ensuite effectué absolument de la même façon que cela a lieu pour la carbonisation des bois à feuilles larges, dont il a été question précédemment.

Pratique de la carbonisation des bois à feuilles aciculaires. —

Les vapeurs se dégageant des cornues traversent d'abord des appareils qui empêchent la transformation du goudron en coke pendant leur trajet de la cornue au réfrigérant.

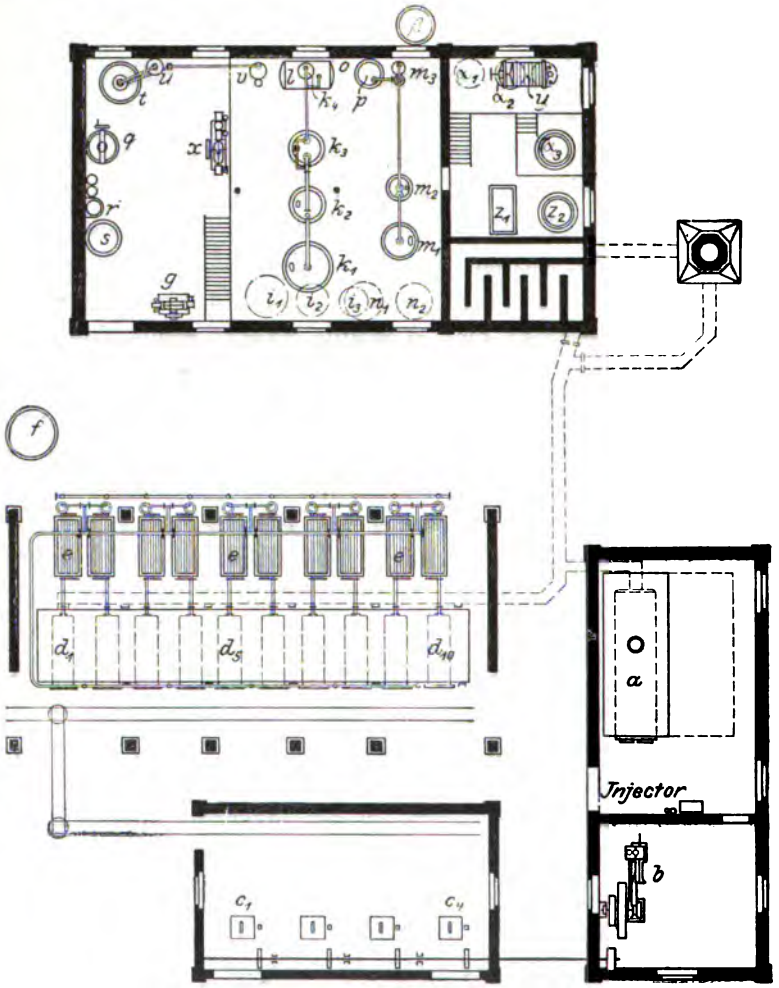


Fig. 26. — Usine pour la carbonisation des bois résineux; plan.

Ces appareils sont disposés de façon qu'une partie des vapeurs de goudron s'échappant des cornues soit condensée sous forme de goudron fini, dont la qualité n'est que peu inférieure à celle du goudron suédois. De cet appareil intermédiaire, les vapeurs passent dans le réfrigérant proprement dit, qui est disposé

exactement comme celui qui a été décrit précédemment, à propos de la carbonisation des bois à feuilles larges.

Le distillatum qui passe d'abord se compose presque uniquement d'eau surnagée par de l'huile de pin. La distillation continuant, l'eau devient plus foncée et contient déjà un peu d'acide acétique. Dans cette période, la couleur foncée de l'huile de pin, flottant sur le vinaigre, indique que le goudron a commencé à

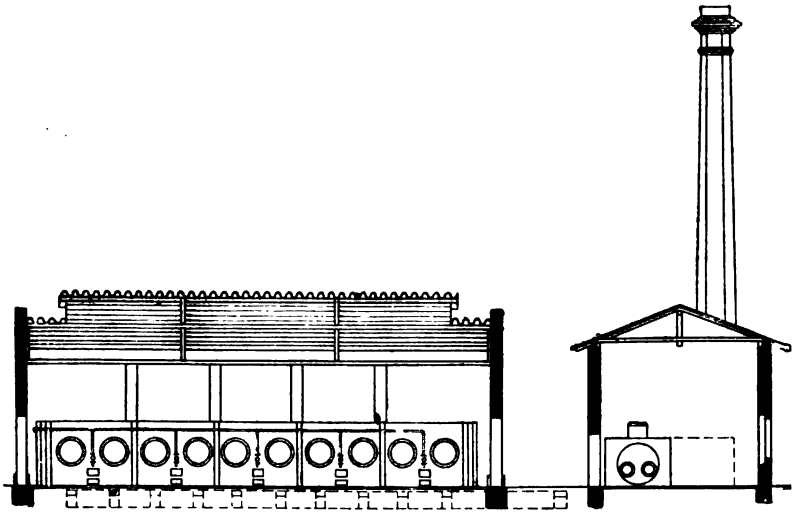


Fig. 27 et 28. — Usine pour la carbonisation des bois résineux; coupe verticale et longitudinale du bâtiment des cornues et coupe verticale et transversale du bâtiment renfermant la chaudière à vapeur.

paraître. Par suite de la présence d'huile de pin, le goudron ne se sépare pas au-dessous, mais au-dessus du vinaigre de bois, parce que cette huile maintient en dissolution la majeure partie du goudron et que le poids spécifique de ce mélange d'huile de pin et de goudron est plus petit que celui du vinaigre de bois. Cependant, avec un léger refroidissement, les choses changent, et alors une partie du goudron passe également en dessous, de sorte qu'avec une température plus basse on a trois couches dans le distillatum. Avec cette triple stratification, les produits se séparent avec une extrême difficulté, et c'est pour cela qu'il a été établi des appareils particuliers pour maintenir une température convenable (15-20° environ).

Les figures 26 à 30, représentent en coupes et en plan la disposition d'une usine pour la carbonisation des bois résineux.

La figure 26 est le plan de l'usine tout entière, la figure 27 est une coupe verticale et longitudinale du bâtiment des cornues; la figure 28 est une coupe verticale et transversale du bâtiment renfermant la chaudière à vapeur, la figure 29 une coupe verticale et transversale de la scierie, la figure 30 une coupe verticale et tranversale du bâtiment des cornues et de l'atelier de traitement du vinaigre de bois brut, de l'huile de pin et de l'esprit de bois, et la figure 31 une coupe verticale et longitudinale de ce même atelier.

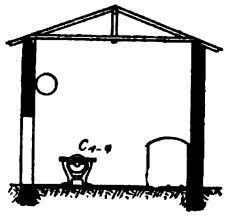


Fig. 29. — Usine pour la carbonisation des bois résineux; coupe verticale et transversale de la scierie.

Dans ces figures, a est la chaudière à vapeur, b la machine à vapeur; c_1 à c_4 sont des scies circulaires, d_1 à d_{10} les cornues et

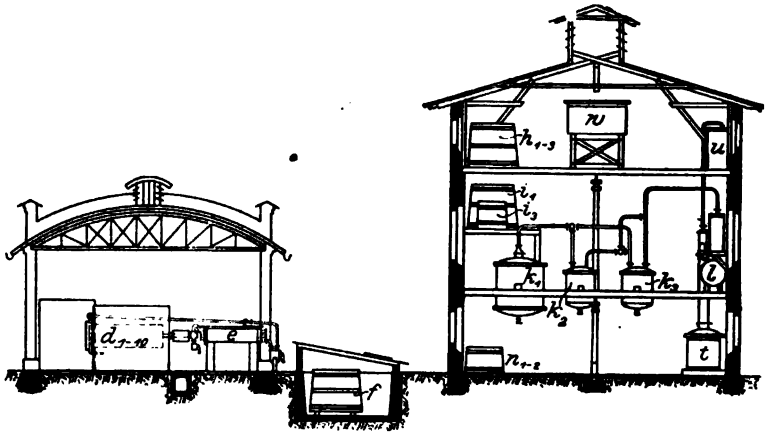


Fig. 30. — Usine pour la carbonisation des bois résineux; coupe verticale et transversale du bâtiment des cornues et de l'atelier de traitement du vinaigre de bois brut, de l'huile de pin et de l'esprit de bois.

e, e..., leurs réfrigérants, f est la cuve à vinaigre de bois brut, g la pompe pour ce dernier; h_1 à h_3 sont les cuves de dépôt, i_1 à i_3 les cuves à vinaigre; k_1 à k_2 sont les chaudières de l'appareil de distillation pour le vinaigre brut (appareil à trois chaudières) et k_4 est leur réfrigérant; l est le réservoir à esprit de bois brut; m_1 et m_2 sont les appareils distillatoires pour l'huile de pin et m_3 est leur réfrigérant;

n_1 et n_2 sont des cuves à goudron ; o est une pompe centrifuge, p une cuve en bois, q un appareil laveur, r son réfrigérant, s une cuve en bois ; t est l'appareil de rectification pour l'esprit de bois, u son réfrigérant, v le condensateur, w le réservoir pour l'eau ; x est une pompe à eau, y un filtre-presse ; z_1 et z_2 sont des chaudières évaporatoires ; α est une cuve de dépôt et β une cuve à lait de chaux.

Traitement du vinaigre de bois résineux. — Des réfrigérants, le

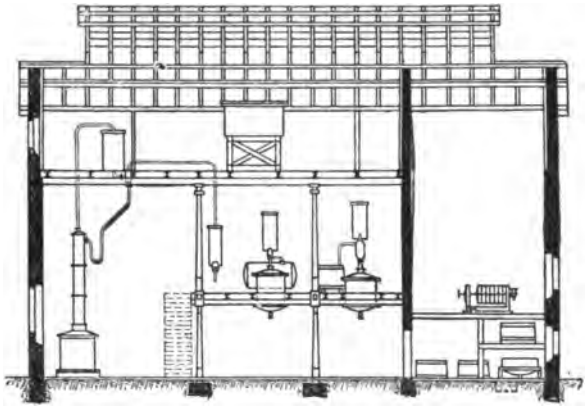


Fig. 31. — Usine pour la carbonisation des bois résineux ; coupe verticale et longitudinale de l'atelier de traitement du vinaigre de bois brut, de l'huile de pin, etc.

distillatum se rend dans une cuve collectrice, qui supérieurement est fermée avec soin. Dans cette cuve, le distillatum se sépare en deux couches, dont l'inférieure se compose de vinaigre de bois, la supérieure étant formée du mélange d'huile de pin et de goudron dont il été question précédemment. Par suite de l'écoulement continu de nouveau distillatum, on ne peut pas obtenir une séparation bien nette, et, contrairement à ce qui a lieu dans la distillation des bois à feuilles larges, on pompe le distillatum brut dans des bacs, pouvant contenir chacun la charge d'une journée.

Ordinairement, il suffit d'avoir trois cuves, dans lesquelles sont pompées les charges de trois journées, de sorte que celles-là ont aussi trois fois vingt-quatre heures pour se clarifier. Dans ce temps, les liquides sont séparés et maintenant on soutire dans un

réservoir le vinaigre formant la couche inférieure, on fait de même pour la zone moyenne incomplètement clarifiée et un troisième réservoir reçoit la solution de goudron dans l'huile de pin. Le vinaigre de bois séparé est traité exactement de la même façon que le vinaigre de bois de hêtre. Après avoir passé par la cuve intermédiaire, il arrive donc dans la première chaudière du système à trois chaudières et est décomposé comme on le sait en solution d'acétate de chaux et esprit de bois brut; la première est évaporée et l'esprit de bois est concentré à 80 p. 100 par rectification. Il est à remarquer que ce n'est qu'avec des précautions particulières qu'il est possible de porter à une concentration de 80 à 82 p. 100 l'acétate de chaux obtenu avec les bois résineux. La distillation du vinaigre de bois très chargé d'huile de goudron présente aussi quelquefois des difficultés, qui proviennent de ce que le goudron de vinaigre se sépare dans la chaudière et couvre le serpentin servant au chauffage, de sorte que la vaporisation est paralysée. Souvent, le goudron n'adhère pas très solidement sur le serpentin, mais ne couvre celui-ci que temporairement, et le goudron venant à se détacher subitement, il peut aussi facilement se produire une projection du vinaigre dans la chaudière à chaux.

Séparation du goudron de pin et de l'huile de pin brute. — Parmi les produits résultant de la carbonisation des bois à feuilles aciculaires, il nous reste encore à nous occuper du mélange d'huile de pin et de goudron soutiré dans une cuve particulière.

Le traitement de ce mélange est effectué à l'aide des appareils représentés dans la figure 32. Dans cette figure, *a* est la fosse à goudron; *b* le réservoir à goudron brut; *c* et *d* sont les deux chaudières pour la décomposition de ce dernier en ses éléments (goudron et huile de pin) et *e* est leur réfrigérant; *f* est le réservoir pour l'huile de pin brute, *g* le réservoir pour l'huile de pin pure; *h* est l'appareil laveur et *i* le réfrigérant.

Le mélange de goudron et d'huile de pin, le goudron brut, est écoulé du réservoir *b* dans la chaudière *c* du système à deux chaudières et il y est chauffé à l'aide de vapeur indirecte. Dès que le contenu de la chaudière a atteint la température de 100° envi-

ron, on introduit de la vapeur directe et l'on entraîne l'huile de pin renfermée dans le mélange. L'injection de la vapeur directe et de la vapeur indirecte est réglée de façon que le goudron restant ne condense pas d'eau, qu'il puisse être, par conséquent, l'opération achevée, écoulé complètement exempt d'eau. Les vapeurs d'huile de pin et d'eau passent dans la deuxième chaudière *d* et traversent le lait de chaux contenu dans celle-ci ; l'huile de pin

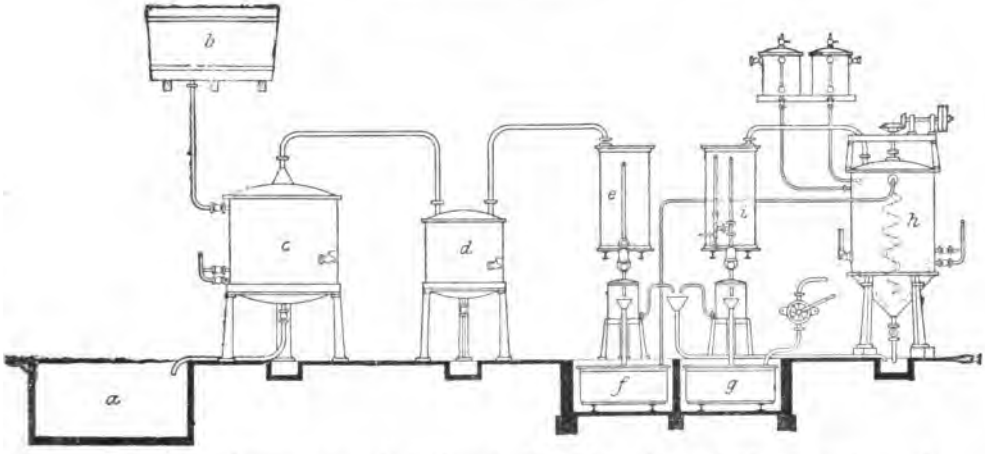


Fig. 32. — Appareils pour le traitement du goudron de pin brut pour goudron et huile de pin.

est ainsi dépouillée des acides volatils qu'elle renferme et subit par suite une première épuration.

Purification de l'huile de pin. — L'huile de pin brute condensée par le réfrigérant coule de ce dernier dans un récipient florentin, qui la décompose en huile brute et eau; cette dernière contenant encore de l'esprit de bois est traitée avec les flegmes méthyliques. Les choses doivent être disposées de façon que l'on puisse observer l'écoulement de l'eau pour être sûr que celle-ci n'entraîne pas d'huile de pin. L'huile de pin ainsi obtenue est un liquide dont la couleur varie du jaune vineux au jaune citron, dont l'odeur est assez pénétrante et qui irrite les yeux à cause de l'allyle qu'il renferme.

Ce produit est recueilli dans un réservoir en fer pour être ultérieurement soumis à une nouvelle épuration, parce que dans cet état

il ne peut guère être vendu. Une nouvelle distillation répétée plusieurs fois ou une rectification ne peut qu'améliorer très peu son odeur et on ne peut obtenir cette amélioration que par un traitement au moyen d'une lessive de soude et de l'acide sulfurique. Cette épuration est pratiquée dans des agitateurs semblables à ceux dont il a déjà été question à propos du goudron de hêtre. Ces appareils ont pour but de mettre en contact intime deux liquides non miscibles. On emploie pour produire le mélange soit des agi-

Fig. 33. — Appareil agitateur horizontal.

tateurs mécaniques, soit de l'air comprimé; on ne peut avoir recours à ce dernier moyen, que lorsque l'air insufflé ne volatilise pas ou seulement en quantité insignifiante le produit échauffé. Avec l'huile de pin, l'emploi de l'air comprimé pour produire l'agitation est complètement exclu, et l'on est obligé de se servir de dispositifs avec agitateurs mécaniques, parce qu'avec les appareils à air comprimé il se produit de grandes pertes.

Ces agitateurs mécaniques sont horizontaux (fig. 33) ou verticaux (fig. 34). Dans le premier cas, ils sont munis d'un axe horizontal dont les ailettes coupent verticalement les deux liquides. Les agitateurs verticaux reçoivent un arbre vertical avec ailettes agitatrices et inférieurement une vis d'Archimède avec hélice; cette dernière a pour but d'amener à la vis d'Archimède les liquides qui se trouvent dans la pointe inférieure de l'agitateur. Les deux formes représentées par les figures 33 et 34 effectuent le mélange égale-

ment bien, seulement les agitateurs verticaux, avec les liquides qui se séparent difficilement, sont plus avantageux, parce que la

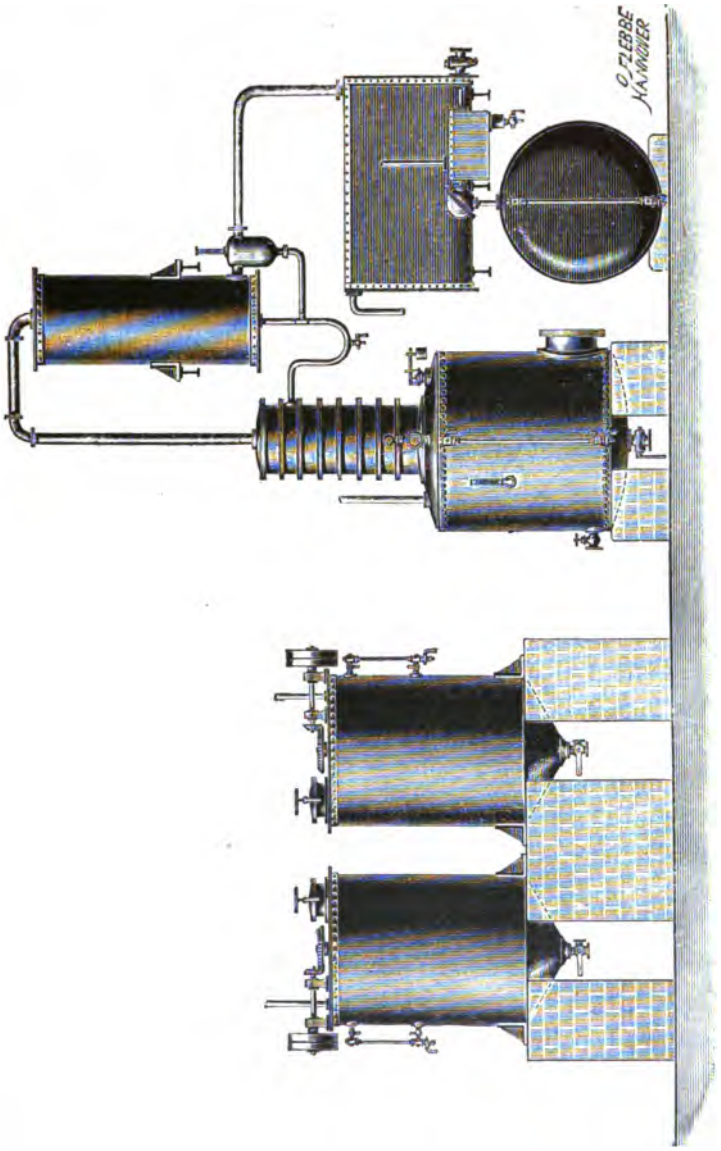


Fig. 34. — Appareils agitateurs verticaux et appareil pour la rectification de l'huile de pin dans le vide.

forme pointue de l'appareil permet une séparation plus facile des liquides. Cette espèce d'agitateur s'est montrée la plus convenable pour l'épuration de l'huile de pin. L'agitateur est en outre

pourvu de dispositifs pour le chauffage avec vapeur directe ou indirecte, et de plus il est en communication avec un serpentin réfrigérant en cuivre. Au-dessus de l'appareil se trouvent des réservoirs pour la lessive de soude et l'acide sulfurique, qui communiquent avec lui au moyen de conduites particulières.

Pour purifier l'huile de pin, on la fait arriver dans ces agitateurs, on chauffe, puis on y écoule de la lessive de soude contenue dans le vase mesureur et maintenant on mélange vigoureusement, après avoir fermé complètement l'appareil. Dans cette opération, la lessive de soude se colore en brun foncé intense et prend l'aspect extérieur du goudron liquide. L'action de la lessive de soude se fait d'abord sentir sur les phénols contenus dans l'huile de pin, lesquels entrent en dissolution sous forme de sels sodiques. En outre, la lessive résinifie les combinaisons aldéhydiques contenues dans l'huile brute et saponifie les esters qui peuvent s'y trouver. La concentration de la lessive de soude a une grande influence sur la réussite de l'opération; la lessive ne doit pas être trop concentrée, parce que autrement la stratification est plus compliquée et alors la séparation nette de la lessive chargée des impuretés présente des difficultés.

Le traitement alcalin est terminé en quelques heures, et l'huile doit ensuite être lavée plusieurs fois avec de l'eau. Le lavage à l'eau est suivi du traitement par l'acide sulfurique, qui a pour but l'élimination des hydrocarbures aromatiques, de l'alcool allylique, etc. La quantité de l'acide sulfurique à employer, ainsi que la durée du traitement et la température dépendent entièrement de l'huile de pin brute et doivent être déterminées par des expériences effectuées en petit sur l'huile qu'il s'agit d'épurer.

En aucun cas, on ne doit prolonger le traitement jusqu'au point où il commence à se dégager de l'acide sulfureux, parce qu'une huile de pin, traitée par l'acide sulfurique jusqu'au dégagement de SO^2, donne généralement, lors du lavage subséquent avec de l'eau, des émulsions qui rendent une séparation presque impossible. Le traitement par l'acide sulfurique est effectué de la manière suivante : On n'ajoute d'abord qu'une faible partie de l'acide, ce qui amène la séparation de l'eau qui reste encore. Ce n'est qu'après que cette séparation a eu lieu que l'on ajoute le

reste de l'acide et maintenant on brasse vigoureusement pendant quelques heures, en élevant légèrement la température de la masse. L'agitateur ayant été arrêté, il se produit une séparation : la résine sulfurique liquide se dépose au fond du vase et peut être évacuée. On laisse écouler la résine jusqu'à l'apparition d'une huile parfaitement limpide et on procède ensuite à la séparation de la résine sulfurique écoulée et de l'huile de pin qu'elle a entraînée. On procède maintenant à un ou deux lavages à l'eau et ensuite à un lavage avec un peu de lessive de soude. Si l'on néglige ce dernier lavage, on obtient toujours lors de la rectification subséquente un distillatum contenant de l'acide sulfureux, qui a la propriété de colorer l'huile de pin en jaune. Cependant, cette coloration semble être due à ce que du cuivre entre en dissolution, de sorte qu'une huile colorée en jaune par de l'acide sulfureux peut redevenir claire par simple agitation avec une lessive de soude. L'huile de pin restée dans l'agitateur après cette opération est maintenant expulsée de l'appareil par distillation au moyen de vapeur directe, et l'on obtient alors un produit limpide comme de l'eau, qui, relativement à sa couleur et à son odeur, n'est pas inférieur à l'huile de pin dite de Pologne. Les parties qui, lors de ce fractionnement, passent tout à fait au début et à la fin sont un peu colorées et sont retournées dans la fabrication, c'est-à-dire mélangées à la rectification suivante. Le récipient florentin qui se trouve au-dessous du tube d'écoulement du réfrigérant sépare le distillatum et fait passer l'huile de pin dans le réservoir destiné au produit commercial. Dans ce dernier, l'huile se clarifie peu à peu, et on favorise cette opération par une addition de sel marin, qui rend plus facile la séparation de l'eau encore présente et plus rapide la clarification de l'huile.

Il n'y a plus maintenant qu'à évacuer le goudron resté comme résidu dans la chaudière (du système à deux chaudières), où a eu lieu la séparation par distillation de l'huile de pin brute. Ce produit est obtenu sous la forme anhydre, mais il contient encore différentes matières qui altèrent sa pureté, et dont il est dépouillé aussi complètement que possible par clarification. La manière la plus simple pour obtenir cette clarification consiste à diriger le goudron dans des fosses ou des cuves, qui sont main-

tenues chaudes au moyen de serpentins chauffeurs. On emploie plusieurs cuves, afin que le contenu de l'une ait le temps de se clarifier, pendant que l'autre se remplit. Le goudron clarifié ainsi obtenu ne diffère que très peu du produit retiré directement des cornues. Il peut être réuni à ce dernier ou livré au commerce comme goudron de deuxième qualité.

Bien que le traitement du distillatum des bois résineux semble très simple, il exige cependant une certaine expérience pratique, pour préparer les produits finaux d'une façon rationnelle et conformément aux exigences du commerce.

C. — Carbonisation de la sciure de bois et des déchets de bois analogues.

On doit comprendre sous le nom de déchets de bois tous les déchets qui sont traités en petits morceaux, c'est-à-dire à l'état de grains ou de poudre. Tous les déchets de plus gros volume peuvent être carbonisés exactement comme le bois en bûches dans des cornues ordinaires, traitement qui a été décrit dans les pages précédentes.

Nous voici, par conséquent, arrivé au troisième groupe des matières premières employées pour la carbonisation, groupe qui comprend les bois en petits morceaux provenant des scieries, des fabriques d'extraits de bois de teinture, des fabriques de matières tannantes, etc. Ces déchets de bois, qui se présentent sous la forme de poudres, de grains ou de râpures, n'ont été pour ainsi dire employés jusqu'à présent que comme combustibles par les fabriques qui les produisent et ordinairement en mélange avec du charbon. Cependant la sciure de bois trouve encore d'autres applications industrielles, parmi lesquelles nous devons citer en première ligne son traitement pour acide oxalique.

La sciure de bois est en outre employée en grande quantité pour l'emballage d'objets divers, pour la préparation de poudres désinfectantes, pour le remplissage des poupées de peau et des peaux d'animaux, pour le fumage de la viande, comme litière, etc. La consommation de la sciure de bois résultant de ces différents emplois est dans tous les cas peu considérable relativement à la

production et elle a toujours lieu sur place, parce que le produit ne peut pas supporter des frais de transport. Dans ces conditions, ce déchet du bois ne peut avoir qu'une bien faible valeur. C'est pour cela que l'on s'est efforcé, il y a déjà longtemps, d'employer la sciure de bois peu chère pour la carbonisation, c'est-à-dire pour la fabrication des produits de distillation du bois tels qu'ils sont admis dans le commerce. Et ces efforts se sont précisément fait sentir dans ces derniers temps avec une intensité toute particulière, car les demandes de plus en plus importantes d'acétate de chaux, d'esprit de bois, d'acétone, d'acide acétique et de formaldéhyde ont donné à penser que le traitement de cette matière première peu chère pourrait être très rémunérateur. Rien ne démontre mieux combien cette perspective était séduisante que l'entreprise gigantesque, qui fut créée à Cassel au commencement de l'année 1890 et dont les promoteurs pensaient, en acquérant et appliquant le brevet de Bergmann dont les journaux parlaient beaucoup, avoir enfin résolu, et de la manière la plus heureuse, le problème de la carbonisation des déchets de bois.

Appareils de carbonisation pour la sciure de bois. — La carbonisation de la sciure de bois et des déchets de bois analogues offre certaines difficultés, parce que, après le chargement dans les cornues de ces matières généralement très humides, il se produit dans les parties voisines des parois des vases et par suite les plus exposées à la chaleur une sorte de cylindre de charbon isolant, qui rend très difficile la pénétration ultérieure de la chaleur à l'intérieur de la charge. En outre, les particules de bois très rapprochées les unes des autres empêchent les gaz de se dégager facilement et régulièrement, parce que le goudron qui se forme les colle les unes aux autres, de sorte que c'est à peine si d'autres produits de distillation peuvent sortir de l'intérieur de la masse. Il n'était pas possible de carboniser rationnellement la sciure de bois dans des cornues de la forme ordinaire ; on se vit donc forcé d'avoir recours à des dispositifs mécaniques produisant le brassage du contenu de la cornue, et l'on espérait ainsi faire disparaître les inconvénients qui viennent d'être signalés. Holiday le premier suivit cette voie, en introduisant la sciure de bois de

façon continue dans des cylindres en fonte, dans lesquels une vis d'Archimède effectuait le transport ultérieur. Le cylindre en fonte était chauffé de la même manière que les cornues horizontales et la vitesse de transport de la vis d'Archimède était dirigée de façon que le bois restât dans le cylindre pendant un temps déterminé.

On sait que la sciure de bois contient une assez grande quantité d'eau, qui non seulement prolonge inutilement la durée de la carbonisation, mais encore occasionne une très grande dépense de combustible et en outre dilue fortement le vinaigre de bois, de sorte que la dilution de ce dernier entraîne des frais d'évaporation considérables. Afin d'éviter ces inconvénients, l'appareil de Holiday a été perfectionné de façon que plusieurs cylindres pussent fonctionner simultanément, ceux-ci étant établis les uns au-dessus des autres et le plus bas recevant la chaleur directe du foyer, tandis que le supérieur n'est chauffé que par les flammes perdues. La sciure de bois, déversée sans interruption dans le cylindre supérieur, y était dépouillée de son eau, qui était entraînée par des conduits particuliers; après avoir été ainsi suffisamment desséchée, elle descendait de cylindre en cylindre jusqu'au bas de l'appareil, en suivant un trajet en zigzag et était soumise durant tout ce trajet au processus de la distillation; du cylindre inférieur le charbon était enfin retiré sans interruption, de sorte que le processus semblait se passer d'une façon tout à fait idéale. La question de savoir si ce mode de travail pouvait être appliqué industriellement d'une façon rationnelle est restée indécise. En tout cas, la carbonisation de la sciure de bois n'a joué jusqu'ici qu'un rôle très secondaire, et on ne peut pas admettre que l'impossibilité de l'application industrielle puisse en être la seule cause, car d'autres méthodes, et elles sont très nombreuses, ne permirent pas non plus de donner à la carbonisation de la sciure de bois la place qui lui appartient à proprement parler pour des raisons économiques nationales.

Parmi les nombreuses variantes de cette méthode, nous ne citerons que les procédés brevetés de Bergmann [1], de Heimsot [2],

[1] Brevets allemands nos 65 447, 80 624 et 88 014.

[2] Brevet allemand no 74 511.

de LÜHRICH [1], de SCHMIDT [2], de HERMANN FISCHER [3], de SCHNEIDER [4], de SULMANN [5], de LARSEN [6], de HENRI SPURIER [7] et de WENGÖFFER [8]. Quelques-uns de ces inventeurs emploient également des agitateurs, comme, par exemple, HERMANN FISCHER, qui remplace les cylindres horizontaux de l'appareil de HOLIDAY par des chaudières construites comme celles qui sont employées pour la préparation de l'acétone. Deux de ces chaudières sont établies l'une au-dessus de l'autre, et la supérieure, qui est chauffée par les flammes perdues de l'inférieure, joue le rôle d'exsiccateur. Les chaudières sont mises en communication au moyen de tuyaux qui sont pourvus de registres, et dans la chaudière inférieure est par conséquent effectuée la distillation proprement dite. LARSEN, de même que SCHNEIDER, emploient des cornues rotatives, de sorte qu'ils effectuent la carbonisation également avec mouvement des masses à traiter.

Avec ces procédés, dans lesquels certains organes des appareils sont mobiles, les frais de l'opération sont naturellement accrus, et celle-ci, comme nous le verrons plus loin, ne peut être avantageuse qu'avec des frais aussi minimes que possible. Les agitateurs mécaniques ne sont pas nécessaires, dès que le produit est carbonisé en couches minces. C'est de cette manière que travaille, avec dessiccation préliminaire à l'aide des flammes perdues, le système de carbonisation des déchets de F.-H. MEYER, dans l'usine de Hanovre-Hainholz. Ce système consiste en deux cornues horizontales travaillant en commun et dans lesquelles sont poussés un ou plusieurs wagons qui sont munis d'un certain nombre de plaques sur lesquelles la matière est étendue en couches minces. Pendant qu'une cornue effectue la carbonisation proprement dite, les flammes perdues circulent autour de l'autre, dont elles dessèchent complètement le contenu. De cette façon, la dessiccation est

[1] Brevet allemand n° 56 339.
[2] Brevet allemand n° 89 110.
[3] Brevet allemand n° 99 603.
[4] Brevet allemand n° 107 234.
[5] Brevets allemands n°s 112 178 et 112 398.
[6] Brevets allemamds n°s 111 288 et 113 024.
[7] Brevet allemand n° 116 468.
[8] Brevet allemand n° 122 853.

effectuée sans frais et la carbonisation sans dispositif mécanique coûteux, et par suite du peu d'épaisseur de la couche de matière, on obtient une distillation très rapide avec une faible dépense de combustible, de sorte que les appareils, dont le chargement a lieu en quelques minutes par poussée de wagons préalablement chargés, fournissent de très beaux rendements, car avec cela leur prix d'achat est peu élevé, les frais de réparation et d'entretien, par suite de la suppression des agitateurs, sont également peu importants et en outre le travail est presque continu.

Parmi les autres procédés, ceux de Heidenstam [1] et de Bergmann sont ceux dont il a été surtout question. Pendant que les publications relatives au procédé de Heidenstam s'occupaient uniquement des détails techniques, les brevets de Bergmann, dont on a beaucoup parlé, devinrent la cause d'une tragédie industrielle, qui se termina par la chute de la Société de dessiccation des drèches, de Cassel, et pour mieux nous fixer sur l'essence même de la carbonisation des déchets de bois, il ne sera pas inutile de jeter ultérieurement un coup d'œil rapide sur l'histoire des brevets de Bergmann.

Calcul du rendement d'une usine de carbonisation des déchets de bois. — Comme on l'a déjà dit précédemment, on s'efforce depuis longtemps d'utiliser comme matière première de la distillation sèche des bois les déchets de bois peu chers, comme ceux qui proviennent des scieries, des fabriques d'extraits de bois de teinture et de matières tannantes. Jusqu'au moment de la création de la Société de Cassel, cela n'avait pas encore été réalisé ou plutôt on n'était pas encore parvenu à carboniser la sciure de bois d'une façon rationnelle et sur une échelle réellement industrielle. Cela n'avait pas sa raison d'être dans l'impossibilité de l'exécution technique, mais c'était la question du rendement qui ne permettait pas la réalisation de pareilles entreprises.

Il est certain qu'une carbonisation de bois ne peut être rémunératrice que si le charbon produit couvre à peu près le prix d'achat du bois. Si maintenant nous appliquons ce principe à la carboni-

[1] Brevets allemands nos 100 414, 103 932 et 114 551.

sation de la sciure de bois, il semble au premier abord que le traitement de cette matière devait remplir d'une façon suffisante les conditions exigées par ce principe fondamental, car tandis que la sciure de bois coûte tout au plus 0,60 fr. à 0,95 fr. les 100 kilogrammes, la poudre de charbon représente au moins une valeur de 2,50 fr. et comme en outre 100 kilogrammes de sciure de bois produisent en moyenne 30 kilogrammes de charbon, on pourrait conclure qu'avec un prix moyen pour la sciure de bois la carbonisation de cette dernière devrait être rémunératrice. Et cependant, en réalité, cette question se présente tout autrement. On comprend en général sous le nom de sciure de bois le produit mixte total tel qu'il provient des usines où l'on travaille le bois, etc., et il est certain que la majeure partie de ce produit est fournie par des bois à feuilles aciculaires et une faible partie seulement par les bois à feuilles larges. Nous avons vu précédemment que le bois à feuilles aciculaires soumis à la distillation ne donne comme rendement en acétate de chaux et esprit de bois que la moitié environ de celui qui est fourni par les bois à feuilles larges, et qu'une carbonisation de bois résineux n'est rémunératrice que lorsque la faiblesse du rendement en charbon de bois, en acétate de chaux et en esprit de bois, est compensée par les bénéfices que procurent le *goudron de bois résineux* et l'*huile de pin*, qui, nous l'avons dit, sont des produits de valeur. Si maintenant, nous plaçant dans ces conditions, nous considérons la carbonisation de la sciure de bois et si nous admettons, comme cela est en réalité, que la majeure partie de la sciure de bois du commerce provient des bois à feuilles aciculaires, nous voyons que le bénéfice que peut donner une carbonisation de sciure de bois ne dépend pas seulement de la compensation du prix du bois traité par celui du charbon obtenu, car le profit résultant de la vente de ce dernier doit aussi couvrir l'infériorité du rendement que donne le traitement de la sciure de bois du commerce en charbon, en acétate de chaux et en esprit de bois. Mais cette différence, le prix du charbon étant de 2,50 fr. — le prix de cette sorte de charbon n'est nulle part plus élevé — n'est aucunement couverte, car, ainsi qu'on l'a dit précédemment, tandis que dans la carbonisation des troncs et des

souches d'arbres résineux la différence en question est compensée par la valeur du goudron et de l'huile de pin, dans la carbonisation de la sciure de bois à feuilles aciculaires cette source de recettes fait complètement défaut, parce qu'il n'y a plus dans la sciure de bois que des traces d'huile de pin, celle-ci s'étant volatilisée partiellement pendant l'opération du sciage et les derniers restes disparaissant presque entièrement pendant que la matière est conservée en magasin. En outre, le goudron obtenu avec les déchets de bois résineux est de qualité inférieure, et il est moins estimé parce que à ces déchets sont aussi naturellement mélangés des déchets de bois durs, dont le goudron altère la couleur claire du goudron de bois résineux.

La question du rendement se présente autrement lorsqu'il s'agit de traiter des déchets de bois durs sur le lieu de production ou les résidus de la préparation d'extraits mentionnés précédemment, s'ils peuvent être préalablement desséchés à peu de frais. Ces dernières sources de bois ne sont pas généralement en question et, lorsqu'elles le sont, elles doivent être considérées comme des conditions locales favorables permettant éventuellement de rendre rémunératrice une carbonisation de sciure de bois. En tout cas, il faut toujours compter que le charbon pulvérulent obtenu n'a qu'une valeur relativement minime et que surtout à cause de sa forme il ne peut quant à présent entrer dans la consommation, du moins en quantités aussi grandes que celles qui seraient produites si la carbonisation de la sciure de bois pouvait être considérée comme susceptible de remplacer celle du bois en bûches, et toutes les entreprises qui ont pour but la carbonisation de la sciure de bois, mais qui ne produisent que du charbon pulvérulent, ne pourront être jugées que lorsque des débouchés certains et suffisants auront été trouvés pour ce charbon.

Les brevets de Bergmann et la Société de dessiccation des drèches de Cassel. — On peut dire que les brevets de Bergmann ont été accueillis avec enthousiasme, car ils promettaient ni plus ni moins que de produire avec le bois de déchets un charbon sous forme de briquettes et qui pourrait remplacer le charbon fourni par le bois en bûches. Bergmann partait de l'idée de donner à la

sciure de bois, avant la carbonisation, une forme qui ferait disparaître les inconvénients signalés plus haut et qui produirait du charbon en morceaux, et il croyait avoir trouvé le moyen pour arriver à ce but dans la transformation de la sciure de bois en briquettes avant la carbonisation, afin de la traiter ensuite tout comme le bois en bûches. Mais il pensait non seulement avoir résolu le problème de l'obtention de charbon en gros morceaux avec la sciure de bois, mais encore pouvoir lors du moulage, c'est-à-dire de la compression précédant la carbonisation, évaporer l'eau par la chaleur que développait l'énorme pression à laquelle la sciure de bois était exposée dans les presses. Bien que dès le début les professionnels n'accordèrent pas la moindre valeur à ce procédé très coûteux et qu'après examen ils constatèrent qu'il ne pouvait pas être question d'une élimination d'eau dans le sens de Bergmann, la Société de dessiccation des drèches de Cassel, qui avait acquis les brevets de Bergmann, entreprit avec une ardeur inconnue jusqu'à ce jour de mettre ces brevets en valeur, et, avant qu'une fabrique fonctionnât d'une façon parfaite de nombreuses fondations virent le jour dans tous les pays. On se promettait de retirer de si grands avantages des brevets de Bergmann qu'on ne voulait pas seulement transformer en briquettes et carboniser les déchets de bois que l'on avait sous la main, non, on allait même jusqu'à proclamer devant le monde étonné qu'il était beaucoup plus rationnel de râper d'abord le *bois en bûches lui-même*, puis de le convertir en briquettes et ensuite de le carboniser sous cette forme.

Bien que cela semble à peine croyable, l'application de ce procédé a cependant été tentée — et on peut se figurer avec quel succès.

Je ne veux pas m'étendre plus longuement sur ce mode de carbonisation du bois de déchets, car je n'ai mentionné ce *procédé* qu'au point de vue de l'intérêt historique.

Le succès annoncé fit naturellement complètement défaut, car au bout de peu de temps on s'aperçut que les briquettes de bois fournissaient après la distillation un charbon qui tombait en poussière, lorsqu'on le retirait des cornues et qui n'était pas en état de supporter un transport quelconque. En outre, la préparation des briquettes, abstraction faite des énormes frais qu'elle entraînait, offrait encore un très grand inconvénient, car on reconnut bientôt

qu'il fallait, pour carboniser des particules de bois très serrées les unes contre les autres par suite de la pression, une température extraordinairement haute, qui non seulement diminuait les rendements et détruisait en très peu de temps les cornues, mais encore produisait le charbon presque sous une forme graphitique, lequel ne pouvait en aucune façon être considéré comme succédané du charbon de bois en bûches. Dans tous les cas, il est certain qu'il s'accumula des tas énormes de ce charbon, qui après pulvérisation ne convenait pas seul pour fabriquer des briquettes et ne pouvait trouver emploi comme combustible.

Dans ces conditions, il devenait tout à fait impossible que seulement une de ces fabriques pût désormais songer à traiter les sciures de bois d'après Bergmann — ou même le bois entier râpé — et les discussions, qui eurent lieu récemment à Cassel à l'occasion de la faillite de cette société, n'ont fait que confirmer cette impossibilité et elles ont en outre dévoilé que très peu de temps après sa mise en pratique on fut obligé d'abandonner le procédé comme tout à fait inapplicable et que l'on dut revenir à la carbonisation du bois en bûches. Pour les fabriques, dont la position locale n'était pas basée sur la richesse en bois de la contrée, cela fut un coup terrible, car elles ne pouvaient le plus souvent se procurer le bois nécessaire qu'au prix de grands sacrifices et elles avaient de longs contrats de fourniture avec les scieries, dans le voisinage immédiat desquelles les fabriques étaient généralement établies. Les discussions de Cassel ne firent que trop connaître, et cela au grand dommage de notre industrie indigène, le résultat final de cette situation, et bien qu'on ne puisse pas dire que l'acquisition des brevets de Bergmann ait seule été la cause de cette catastrophe industrielle, l'impossibilité de leur application en grand, ainsi que les énormes frais d'installation et d'exploitation des usines sans aucun profit y ont cependant contribué pour une grande part.

Procédé de Heidenstam. — Heidenstam, pour obtenir du charbon en gros morceaux comme produit final de la carbonisation des déchets de bois, fait également précéder celle-ci d'une compression en vue de l'élimination de l'eau et d'une division en fragments des déchets, qui sous cette forme sont moulés en bri-

quettes et ensuite carbonisés. Pendant la carbonisation des briquettes, celles-ci sont soumises à une pression exercée au moyen d'un piston. Les produits de la distillation ne sont pas exposés à une pression et peuvent se dégager comme à l'ordinaire.

Dans ce mode de traitement des déchets de bois, le brai qui se forme serait en majeure partie retenu, pénétrerait dans les pores des briquettes et se carboniserait.

Sans une connaissance pratique exacte de ce procédé, qui sous beaucoup de rapports ressemble à celui de Bergmann, il est naturellement impossible de dire s'il présente aussi les inconvénients qui rendirent impossibles la carbonisation des briquettes de Bergmann, également préparées avec du bois divisé, et s'opposèrent à l'emploi du charbon obtenu.

On pourra toujours se demander si le charbon produit ne présente pas des caractères le rapprochant du coke et ne possède pas une structure tout autre que celle du charbon de bois, ainsi que les inconvénients physiques du charbon de Bergmann, de sorte que, malgré les avis favorables des publications scientifiques et un bon pouvoir calorifique, il est probable que ce charbon ne serait pas apprécié de la même manière par les consommateurs. Ces derniers regarderont toujours comme un succédané un charbon de bois de tout autre structure que le *charbon de bois véritable*, et par suite ne lui donneront pas la même valeur.

On peut aussi se demander, et avec raison, si, le prix du charbon étant réduit, la carbonisation, par suite de l'important accroissement des frais de fabrication résultant des différentes opérations de découpage et de compression et du rendement moindre, non compensé, du bois à feuilles aciculaires, peut bien être encore rémunératrice.

Les articles publiés dans le n° 60 de 1901 et le n° 25 de 1902 de la *Chemiker-Zeitung*, et surtout les calculs de rendement donnés dans le dernier du numéro de ce journal, indiquent cependant que le procédé breveté de Heidenstam promet quelque chose de bon, mais il serait à désirer que les prix mentionnés pour les produits dans ces articles fussent toujours atteints, de sorte que la question de l'utilisation rationnelle de la sciure de bois, c'est-à-

dire de la production d'un succédané du charbon de bois en gros morceaux pouvant lui faire concurrence et moins cher, devrait être considérée comme résolue.

Utilisation des déchets d'après Bühler [1]. — F.-A. Bühler propose, pour la carbonisation du bois de déchets et la préparation de charbon en gros morceaux, un autre procédé particulier, qu'il a décrit avec détails dans le n° 25 de la *Zeitschrift für angewandte Chemie* de l'année 1902.

Bülher admet, comme l'auteur, que la carbonisation des déchets de bois n'offre pas généralement par elle-même des difficultés techniques, que les rendements du bois de déchets sont exactement les mêmes que ceux du bois en bûches correspondant (à l'exception du bois à feuilles aciculaires, qui permet, mais non la sciure qui en provient, de retirer de grandes quantités d'huile de pin), mais que cependant on ne peut retirer aucun profit dès qu'il s'agit d'opérations préparatoires augmentant dans de notables proportions les frais de fabrication, et on ne parvient pas à transformer les particules de charbon formant le résidu en un produit analogue à un charbon de bois naturel en gros morceaux et évalué à peu près au même prix.

Les briquettes préparées avec de la poudre de charbon de bois additionnée de matières diverses, sont trop compactes, brûlent lentement et se délitent si on en force la combustion, produisent par conséquent des étincelles lorsqu'on augmente l'afflux de l'air; en outre, les additions (empois d'amidon et azotate de sodium) augmentent dans de trop fortes proportions le prix de revient, de sorte qu'elles peuvent bien servir pour quelques usages spéciaux, mais leur emploi n'est pas susceptible de se généraliser.

Les briquettes beaucoup moins chères, fabriquées par moulage à l'aide de presses et cuisson d'un mélange de goudron et de poudre de charbon de bois, offrent aussi une texture trop compacte pour convenir aux usages industriels.

Une briquette pour ces usages doit être poreuse et cependant suffisamment résistante, mais elle doit aussi être légère ; elle ne

[1] *Zeitschrift für angewandte Chemie*, Heft 25, 1902.

doit pas, si l'on force sa combustion, produire des étincelles ou se déliter; il ne faut pas non plus que sa teneur en cendre soit plus élevée que celle du charbon de bois naturel et elle ne doit pas pouvoir être évaluée à un prix inférieur à celui de ce dernier.

Afin d'éviter toute préparation préliminaire augmentant les frais de fabrication, Bühler renonce à la transformation en briquettes avant l'opération de la carbonisation, mais il attache une importance capitale à une dessiccation préalable aussi peu coûteuse que possible des déchets généralement très riches en eau, la présence de celle-ci constituant, d'après Bühler, le principal obstacle à une carbonisation normale.

Comme une dessiccation artificielle préliminaire par la vapeur, par feu direct ou par compression (à la Bergmann ou à la Heidenstam) est trop coûteuse, elle est effectuée dans le système de Bühler à l'aide des sources de chaleur fournies sans frais par toute carbonisation de bois, telles que les gaz brûlés des foyers des chaudières à vapeur et des cornues. On aspire ces gaz au moyen d'un ventilateur et on les débarrasse des étincelles, etc., en les faisant passer à travers des toiles métalliques. Le ventilateur refoule les gaz ainsi purifiés dans un long canal où les déchets de bois à déssécher sont amenés continuellement, directement derrière le ventilateur, au moyen de dispositifs particuliers. Par cette transmission directe de la chaleur des gaz des foyers aux déchets de bois, et grâce à une active circulation des gaz, la dessiccation de ces matières et leur transport simultané se feraient très rapidement, sans danger et presque sans frais. A l'extrémité du canal exsiccateur a lieu, dans un appareil séparateur, l'isolement des gaz et des déchets, qui maintenant se rendent à la carbonisation.

Cette opération, par suite de la dessiccation préalable à laquelle les déchets ont été soumis, peut être facilement effectuée dans les cornues ordinaires sans dispositifs particuliers, et le procédé de carbonisation des déchets de bois de Meyer, de Hainholz, décrit précédemment serait tout à fait convenable pour cela.

Pour transformer en charbon en gros morceaux le charbon pulvérulent obtenu, on mélange ce dernier avec du goudron, en ajoutant, afin d'avoir une briquette poreuse, une certaine quantité

de poudre de déchets de bois ; on moule le mélange en briquettes et on cuit celles-ci dans des fours analogues aux fours à coke et en recueillant les produits de distillation qui se dégagent. Par suite de la transformation en charbon des particules de bois contenues dans la briquette, il se produit une diminution de volume de ces particules, qui donnerait naissance à cette porosité et à cette légèreté de la briquette ou plutôt du coke, que l'on doit exiger d'un charbon destiné à représenter un succédané du charbon de bois.

Cette méthode de travail d'après Bülher, comparée aux procédés de Bergmann, d'Heidenstam et d'autres, présente les différences suivantes : On n'a pas besoin de soumettre les déchets de bois à des manipulations préparatoires coûteuses, la matière à carboniser subit une dessiccation préliminaire n'occasionnant qu'une très minime dépense et la carbonisation est effectuée sans le secours de dispositifs mécaniques, comme dans le système de Meyer. Les opérations finales des procédés de Bülher et d'Heidenstam, — c'est-à-dire la carbonisation d'une briquette composée de goudron, de charbon de bois et de déchets de bois en vue de l'obtention de charbon amorphe en gros morceaux — offrent quelque ressemblance et ne se distinguent qu'en ce que Bülher produit séparément de la carbonisation les éléments de la briquette, tandis que Heidenstam effectue en une seule opération le processus tout entier, en empêchant, par compression de la briquette pendant la carbonisation, le dégagement de la majeure partie du goudron.

En tous cas, les produits finaux analogues au coke des deux procédés — la forme de la briquette sera certainement perdue — offriront beaucoup de ressemblance, et la possibilité d'application du procédé dépendra de la disposition des consommateurs à admettre comme succédané du charbon de bois un produit se rapprochant plutôt du coke et offert à un prix en rapport avec sa qualité, mais qui ne doit pas, pour que sa préparation puisse laisser des bénéfices, être beaucoup inférieur à celui du charbon de bois lui-même.

La carbonisation des déchets de bois en restera là, tant qu'on n'aura pas trouvé des débouchés pour la vente à un prix convenable de grandes quantités de poudre de charbon de bois.

CHAPITRE V

DISPOSITIONS GÉNÉRALES D'UNE USINE DE CARBONISATION DU BOIS

Après avoir appris à connaître dans les chapitres précédents les appareils spéciaux qui sont nécessaires pour la carbonisation du bois et pour le traitement des produits de distillation qu'elle fournit, occupons-nous maintenant des dispositions dites générales, qui dans toute fabrique sont nécessaires pour la production de la vapeur, de la force et de la lumière, ainsi que pour amener l'eau.

Les méthodes de travail décrites précédemment ont montré que la vapeur est nécessaire pour le chauffage des appareils employés pour la distillation de l'esprit de bois brut, l'évaporation de la solution d'acétate de chaux et la rectification des flegmes méthyliques.

Pour amener l'eau, il faut avoir à sa disposition une force mécanique quelconque, et il en est de même pour la production de la lumière, si l'on doit avoir recours à l'éclairage électrique. Les usines de carbonisation du bois de peu d'importance ne se décident pas souvent à établir un générateur de vapeur central pour se procurer la vapeur nécessaire pour le chauffage et se contentent du chauffage direct. Ce dernier mode de chauffage peut bien être admis pour le traitement du vinaigre de bois brut — qui n'exige pas de fractionnements — mais la rectification des flegmes méthyliques à l'aide du chauffage direct présente déjà des difficultés, et ce n'est aussi qu'à l'aide de dispositions toutes particulières qu'il est possible d'évaporer à feu direct la solution d'acétate de chaux sans nuire à la qualité du produit obtenu, car on ne peut pas empêcher, après que la solution s'est épaissie, que des parti-

cules de celle-ci ne prennent au fond de la chaudière, se carbonisent et altèrent ainsi la qualité de l'acétate. Il est cependant toujours possible, en cas de nécessité, d'effectuer aussi bien la rectification de l'esprit de bois que l'évaporation de la solution d'acétate de chaux.

Chaudières à vapeur. — Mais si l'on considère que pour refouler l'eau de réfrigération dans un réservoir établi à une certaine hauteur, il doit y avoir dans la plupart des cas une pompe actionnée à l'aide d'une force quelconque, qu'on est par conséquent obligé d'employer un moteur, et si l'on fait le compte des frais qu'entraîne, avec le chauffage à feu direct, l'installation des différentes cornues et chaudières dans des foyers et si on ajoute le coût du moteur destiné à actionner la pompe, on arrivera finalement à une somme ne s'éloignant que peu de celle qu'exigerait l'achat d'une chaudière à vapeur. On ne peut donc recommander en aucun cas, même s'il s'agit d'une petite usine, de remplacer l'installation peu coûteuse d'une chaudière à vapeur par le chauffage direct des appareils existant.

Nous basant sur ces considérations, voyons maintenant quelle quantité de vapeur exige approximativement une usine de carbonisation du bois d'importance moyenne.

Nous avons vu à la page 50 que le travail journalier de 50 mètres cubes de bois fournit à peu près les quantités suivantes de produits à évaporer :

1. Vinaigre de bois	8 000 litres
2. Acétate de chaux.	6 000 —
3. Flegmes méthyliques, avec 250 kgr. d'esprit de bois à 100 p. 100	2 500 —

De nombreuses mesures de l'eau de condensation s'écoulant des appareils ont montré qu'en 24 heures ∞ 16 800 kilogrammes de vapeur = ∞ 700 kilogrammes par heure sont nécessaires. En outre, pour calculer la grandeur de la chaudière, il faut aussi tenir compte de la quantité de vapeur consommée pour la production de la force nécessaire pour les objets suivants :

1. Éclairage électrique	12 chvx
2. Pompe à eau	3 —
3. Pompes à vinaigre et à goudron	2 —
Total.	17 chvx
= ∞	20 —

Si nous admettons pour une machine de 20 chevaux 15 kilogrammes de vapeur par heure, la consommation de la vapeur nécessaire pour la production de la force s'élève à 200 kilogrammes environ, de sorte qu'il faut en totalité par heure pour le chauffage et la force 1 000 kilogrammes environ de vapeur. Si maintenant on compte par mètre carré de surface de chauffe de la chaudière une vaporisation de 15 kilogrammes d'eau par heure, il en résulte qu'il faut une surface de chauffe de 70 mètres carrés environ.

Une usine destinée au traitement journalier de 50 mètres cubes de bois à feuilles larges pour produits bruts usuels du commerce fera donc bien de se munir de deux chaudières à vapeur ayant chacune environ 50 mètres carrés de surface de chauffe, et de cette façon elle aura encore un excès suffisant pour un agrandissement éventuel.

Pour ce qui concerne la question de savoir quelles sont les espèces de chaudières les mieux appropriées au travail des usines de carbonisation du bois, on peut dire que la chaudière de Cornouailles est la plus convenable, à cause de ses grandes chambres à eau et à vapeur.

Pompes, etc. — Relativement à la consommation de force, nous avons vu que, pour produire la lumière électrique et actionner les pompes, une machine à vapeur de 20 chevaux est suffisante. Si l'on part du principe qui consiste à servir la force aux différents points où elle doit être consommée autant que possible à l'aide d'une machine centrale, parce que les grandes machines à vapeur exigent par cheval-heure moins de vapeur que les petites, on devrait actionner l'électromoteur, ainsi que les pompes par transmission. Mais cette disposition n'est pratique que si la machine à vapeur est continuellement en travail. Pour les usines à carbonisation qui traitent les bois résineux et ont pour cela à actionner des scies circulaires, cela est tout à fait convenable, ainsi que pour celles à carbonisation des bois à feuilles larges, qui non seulement préparent des produits bruts, mais encore traitent l'acétate de chaux obtenu pour acide acétique et acétone.

Dans ces cas, la machine à vapeur doit être continuellement en activité, et les différentes pompes qui ne travaillent que de temps

en temps pourraient, au moyen d'un dispositif d'embrayage et de désembrayage, être mises en marche ou arrêtées. Si au contraire il n'y a pas une dépense de force continue et uniforme, il ne serait pas convenable d'actionner les pompes par transmission. On emploie dans ce cas — et cela convient pour notre exemple — des pompes mues par la vapeur et l'on n'actionne que l'électromoteur directement à l'aide de la machine à vapeur, par l'intermédiaire d'un engrenage; la machine à vapeur peut également servir dans certains cas pour mouvoir des agitateurs, par exemple, les appareils de lavage employés pour l'obtention de l'huile de pin claire dans les usines de carbonisation des bois résineux.

Si l'on fait abstraction de la production de la lumière électrique, dont souvent on ne fait pas usage à cause des frais d'établissement très coûteux qu'elle exige, et on n'a à actionner qu'un petit nombre d'agitateurs n'exigeant pas beaucoup de force, on a coutume de choisir la machine motrice de la pompe à eau un peu plus grande, afin de s'en servir pour actionner la pompe des filtres-presses, les agitateurs, les autres pompes, etc.

Comme on l'a déjà dit précédemment, il est convenable, lorsqu'on traite des souches de bois résineux, d'établir des scies circulaires. Celles-ci exigent une force considérable pour le débitage des souches. Ces dernières sont généralement transportées dans la cour de la fabrique telles qu'elles ont été arrachées dans la forêt; là, elles sont nettoyées, débarrassées du sable qui y adhère, après quoi elles sont amenées dans la scierie, pour y être débitées en morceaux d'un maniement plus facile, qui sont enfin refendus à l'aide de coins. Les usines qui carbonisent le bois de hêtre, si elles ne s'occupent que de la préparation de produits bruts, n'ont besoin, comme on l'a déjà dit, que de la chaudière à vapeur et du moteur nécessaires pour la production de la lumière électrique.

Éclairage. — L'éclairage joue un rôle important dans l'industrie de la carbonisation du bois, et ici ce sont plutôt des raisons financières que des raisons techniques qui décident le choix du mode d'éclairage, parce que le montant de la prime d'assurance s'accroît considérablement lorsque le mode d'éclairage

employé n'offre que peu de sécurité relativement aux incendies. Bien qu'avec l'éclairage électrique on ne soit en aucune façon absolument à l'abri des dangers d'incendie, il est cependant en tout cas le plus sûr de tous les modes d'éclairage et lors de l'établissement de nouvelles usines, il convient toujours d'y adjoindre une installation pour la production de la lumière électrique. En tout cas, on diminue ainsi le montant de la prime d'assurance, et en outre, grâce à l'éclairage uniformément intense dans toutes les parties des ateliers, la qualité du travail de nuit ne le cède en rien à celle du travail de jour, le contraire ayant toujours lieu lorsqu'il n'est pas apporté un soin suffisant à l'éclairage de l'usine.

Si pour des raisons quelconques on n'est pas disposé à faire les sacrifices d'une installation pour la lumière électrique, on doit se contenter de modes d'éclairage plus simples et le mieux serait d'avoir recours à l'éclairage par incandescence au moyen du gaz, dont la lumière se répandrait à l'intérieur de la pièce à éclairer en traversant des fenêtres. Mais les usines de carbonisation du bois sont généralement établies très loin des centres commerciaux, et il ne sera qu'exceptionnellement possible de les relier à une usine à gaz. En pareil cas, on doit préparer soi-même un gaz d'éclairage convenable, et si l'on ne veut pas avoir recours à l'éclairage par l'acétylène, dont l'usage n'est pas encore absolument exempt de danger, ou si l'on ne veut pas produire soi-même un gaz d'éclairage par épuration et carburation des gaz des cornues, les différents gaz d'air au benzène sont tout à fait convenables pour le but en question, parce que la production de ces gaz n'exige qu'une dépense relativement peu importante. Les très petites usines de carbonisation des bois ou celles qui sont exploitées d'une façon primitive s'éclairent au moyen de lampes à pétrole.

Dans tous ces cas, où par conséquent des flammes nues répandent la lumière, il est absolument nécessaire de ne pas placer les sources lumineuses dans la pièce elle-même, mais de ménager dans les murs des locaux à éclairer des fenêtres convenables, de munir celles-ci de boîtes en tôle de dimensions appropriées et d'y placer les brûleurs. — Afin d'éviter que par suite d'un manque

de précaution lors de l'allumage des lampes le feu puisse prendre à l'intérieur de la pièce qu'il s'agit d'éclairer, les choses doivent être disposées de façon que l'allumage ne puisse avoir lieu que de l'extérieur. Dans le bâtiment des cornues lui-même le danger d'incendie n'est pas très grand, mais il en est tout autrement dans les ateliers de traitement des produits de la distillation, et les incendies d'usines de carbonisation du bois ont été fréquemment occasionnés par un défaut de précaution dans le maniement des appareils d'éclairage des ateliers en question.

Dispositifs d'extinction des incendies. — Des dispositifs pour l'extinction des incendies fonctionnant convenablement sont absolument indispensables pour assurer la sécurité du travail d'une usine de carbonisation du bois. Dans chaque pièce dont la sécu-

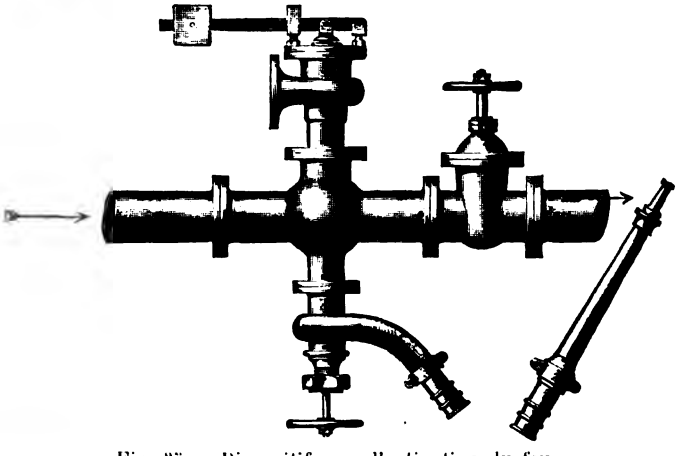


Fig. 35 — Dispositif pour l'extinction du feu.

rité doit être assurée, on installe une pompe à incendie à main et naturellement on entretient celle-ci en bon état — surtout les tuyaux. Ces pompes à main, qui doivent être établies dans le voisinage d'une prise d'eau, fournissent les premiers secours, jusqu'à ce que les bouches d'incendie reliées à la manière ordinaire à la pompe à eau principale ou à sa conduite de haute pression (voy. les figures 35 et 36) entrent en fonction.

Indépendamment des pompes à main, on adapte dans les locaux particulièrement menacés des raccords de bouches d'incendie à la

conduite de haute pression et de façon que le raccordement du tuyau puisse être effectué aussi bien de l'intérieur que de l'extérieur. Les tuyaux eux-mêmes avec le canon sont suspendus toujours prêts à fonctionner dans une armoire close, tout à côté de leur point de raccordement.

Dans les locaux où des huiles, du goudron ou des produits analogues peuvent éventuellement prendre feu, en cas de danger d'incendie il n'y a rien à faire avec l'eau. On obtient au contraire avec ces produits de bons résultats en projetant sur eux de la cendre, du sable ou tout autre matière non combustible, mais couvrant bien.

Dans l'atelier où a lieu la distillation du goudron, dans le bâtiment aux cornues, etc., on a coutume, pour cette raison, d'avoir toujours en réserve une certaine quantité de sable.

Fig. 36. — Dispositif pour l'extinction du feu.

Mais tous ces moyens servent généralement peu, lorsque avant leur emploi l'incendie a déjà pris une certaine extension. La possibilité de l'extinction d'un incendie dépend généralement de la présence d'esprit de celui qui le premier en aperçoit le foyer, et c'est pour cela que l'on fera bien d'apprendre aux ouvriers l'art d'éteindre le feu et de les mettre exactement au courant des premiers secours à donner; il sera également bien de faire connaître à chacun par des exercices pratiques les dispositifs d'extinction existant dans la fabrique, afin que celui qui aperçoit le foyer d'un incendie ne perde pas un temps précieux à la recherche du machiniste, etc.

Approvisionnement d'eau. — Outre la production de la vapeur, de la force et de la lumière, l'approvisionnement d'eau joue aussi un grand rôle dans une usine de carbonisation du bois. L'eau sert surtout pour la réfrigération, et il est nécessaire d'avoir autant que possible une eau de réfrigération à une basse température.— Indépendamment de cette propriété, on devra exiger de l'eau de

réfrigération qu'elle ne contienne aucune substance qui puisse nuire aux tubes réfrigérants en cuivre ou en fer ou au vase qui les renferme. De même, il est aussi tout à fait indispensable que cette eau ne renferme pas de matières en suspension, parce que celles-ci produiraient au bout de peu de temps des incrustations sur les tubes ; la réfrigération devient alors moins intense, ce qui, l'eau étant en quantité insuffisante et le réfrigérant se réchauffant, peut donner lieu à des pertes. C'est pour cela que dans toute nouvelle installation de carbonisation du bois, il faut faire en sorte qu'il y ait la quantité d'eau nécessaire et que celle-ci soit suffisamment pure. L'eau impure peut bien être purifiée au moyen d'un dispositif particulier, mais cela exige des frais qui ne sont pas sans importance, de sorte qu'il faut autant que possible s'abstenir de faire usage d'une eau impure.

Si maintenant nous abordons la question de savoir quelles quantités d'eau sont nécessaires par heure pour une usine de carbonisation traitant par jour 50 mètres cubes de bois, nous voyons qu'il est consommé de l'eau pour :

1° La ou les chaudières à vapeur ;

2° Le réfrigérant pour les produits de distillation des cornues ;

3° Le réfrigérant pour les produits de distillation du système à trois chaudières ;

4° Le réfrigérant pour les produits de la distillation de l'esprit de bois brut.

L'expérience pratique a appris que pour le service de ces différents appareils, y compris l'eau nécessaire pour le lavage et le nettoyage, 20 mètres cubes d'eau environ sont nécessaires par heure.

Le mieux est d'employer pour l'alimentation des chaudières à vapeur les eaux de condensation des serpentins de chauffage du système à trois chaudières, des chaudières à évaporer l'acétate de chaux et des chaudières à esprit de bois. On amène ces eaux au moyen d'une conduite particulière dans un réservoir ou une citerne, desquels la pompe d'alimentation de la chaudière à vapeur les refoule encore chaudes dans celle-ci ; on réalise ainsi naturellement de grandes économies. Celles-ci résultent, lorsqu'on se sert de l'eau de condensation, qui est absolument exempte de produits formant

des incrustations, non seulement d'une moins grande consommation de charbon, mais encore d'une usure moindre de la chaudière. Comme l'eau de condensation n'est pas complètement suffisante pour l'alimentation de la chaudière, on y ajoute une partie de l'eau de réfrigération chaude s'écoulant des réfrigérants, laquelle possède encore évidemment sa dureté naturelle. Lors de l'établissement de la fabrique, il faut donc disposer des conduites séparées pour l'eau de condensation et l'eau chaude des réfrigérants.

Eaux résiduaires. — Les eaux résiduaires se composent en majeure partie de cette eau de réfrigération chaude, si elle ne trouve pas emploi pour l'alimentation de la chaudière, et elle peut être envoyée sans danger dans un cours d'eau, après qu'on l'a un peu refroidie en la faisant circuler autour de la fabrique.

D'autres groupes d'eaux résiduaires sont constitués par l'eau de lavage des emballages et des chaudières, ainsi que par les résidus des chaudières où a lieu la rectification de l'esprit de bois. Ces eaux contiennent toujours un peu d'huile et de goudron, et c'est pour cela qu'on les envoie dans un puits perdu, dans lequel sont retenus les restes d'huile et de goudron, qui sont brûlés. On établit donc dans le sol de la fabrique, pour l'eau résiduaire exempte d'huiles et pour l'eau résiduaire chargée d'huiles, deux caniveaux avec branchements correspondants, — si l'on ne peut pas envoyer dans un cours d'eau *toute* l'eau résiduaire avec ses impuretés, seulement en faible quantité.

Voies de fer. — Indépendamment des dispositifs pour la production de la vapeur de chauffage, de la force et de la lumière et pour l'approvisionnement et la distribution de l'eau, il faut encore des voies de fer d'une certaine étendue pour les produits arrivant à la fabrique et en sortant. Il est naturellement impossible de donner des indications détaillées quelconques sur tous ces dispositifs, parce que pour les établir on doit se baser entièrement sur les conditions locales.

Disposition générale des bâtiments. — Pour ce qui concerne la position relative des différents bâtiments, il est convenable

d'établir les locaux destinés aux chaudières à vapeur et aux machines dans un bâtiment particulier, placé aussi au centre que possible. Dans le premier local, on ne place que les deux chaudières à vapeur et les dispositifs nécessaires pour leur alimentation, tandis que le second reçoit la machine à vapeur, la dynamo et la pompe à eau. Un troisième local de ce bâtiment renferme un atelier pour les réparations. On n'établit pas la pompe à vinaigre dans ce bâtiment ; il vaut mieux la placer, de même que la pompe des filtres-presses, dans le bâtiment où a lieu le traitement des produits de la distillation. Il a déjà été question précédemment des dispositions du magasin et du hangar pour le charbon ; nous n'en dirons donc rien de plus.

Combustibles. — Comme combustible, on emploie dans la plupart des cas une bonne houille ou un bon lignite, et naturellement si l'on se sert de charbon de qualité inférieure il faut disposer en conséquence les foyers des cornues et de la chaudière à vapeur. Souvent aussi on se voit forcé d'avoir recours au bois — surtout dans les localités isolées — pour le chauffage des cornues et de la chaudière à vapeur.

Bien qu'en général rien ne s'oppose à l'emploi du bois comme combustible, il y en a cependant dans les grandes usines des quantités si considérables en mouvement, que son usage doit nécessairement entraîner un accroissement très notable de la force active. Mais, indépendamment de ce surcroît de dépense de force, le chauffage au bois offre dans les grandes usines d'autres inconvénients, parmi lesquels il faut signaler avant tout l'obligation d'ajouter continuellement du bois dans les foyers. On est forcé, pour cela, d'ouvrir fréquemment les portes de ces derniers, ce qui retarde tout le travail. Dans les petites usines, cela a naturellement peu d'importance, mais il en est tout autrement dans les grandes. C'est pour cela que lors de l'installation de grandes usines de carbonisation qui veulent exclusivement employer le chauffage au bois, on a suivi l'exemple des verreries modernes, c'est-à-dire gazéifié d'abord le bois dans un gazogène, et de ce dernier conduit le gaz obtenu dans l'enceinte où il doit être utilisé, afin de l'y brûler. Il est alors possible de charger le bois en un seul

endroit dans les foyers, et, en outre, par la localisation du chauffage en un seul ou en un petit nombre de points on est à même d'effectuer le transport du bois, autant que la nature de ce dernier le permet, à l'aide de dispositifs mécaniques, ce qui procure naturellement une très notable économie de main-d'œuvre. On se sert aussi dans les usines modernes, pour le transport de la houille et du lignite, de dispositifs mécaniques, afin de conduire les charbons, du lieu où ils sont déposés, dans l'endroit où ils doivent être employés.

Toute usine de carbonisation produit en outre malgré elle de grandes quantités de déchets de bois, consistant en copeaux résultant de la refente et surtout en écorce. Cette dernière se détache d'elle-même pendant le temps que le bois reste entassé dans le parc, en attendant qu'il soit employé, et elle constitue un combustible très apprécié d'une grande valeur calorifique. Les usines qui traitent le bois de bouleau, et qui l'écorcent avant la carbonisation, peuvent trouver dans cette écorce une grande partie du combustible nécessaire pour le chauffage de leurs appareils, de sorte que c'est à peine si elles ont besoin d'avoir recours à une autre matière. Cette économie de combustible compense largement les frais de l'écorçage, et en outre le bois de bouleau ainsi traité fournit un très bon charbon et un distillatum très pur.

Indépendamment des charbons minéraux et du bois, on peut aussi, dans certaines circonstances, employer comme combustibles le charbon et le goudron de bois formés dans l'opération de la carbonisation elle-même. Le chauffage au charbon de bois est un cas qui ne s'observe nulle part dans la pratique normale de la carbonisation, car, même le prix du bois étant extrêmement bas, c'est à peine s'il est possible de renoncer à la recette que procure la vente du charbon de bois, même si ce dernier est cédé aux prix les plus bas.

Mais il arrive fréquemment que l'on ne peut pas trouver de débouchés pour le goudron, et on se voit alors dans la nécessité d'utiliser comme combustible le goudron produit, ou du moins une partie de celui-ci. Comme nous l'avons déjà vu précédemment, il y a dans l'industrie de la carbonisation du bois deux sources de goudron :

1° Le goudron qui se sépare directement et mécaniquement du vinaigre de bois brut ;

2° Le goudron qui demeure dissous dans le vinaigre de bois brut et qui ne reste comme résidu qu'après le traitement du vinaigre brut dans le système à trois chaudières.

Entre les deux sortes de goudron, il y a des différences qui se manifestent surtout par la manière dont ces produits se comportent en présence de l'eau. Tandis que le goudron qui s'est séparé

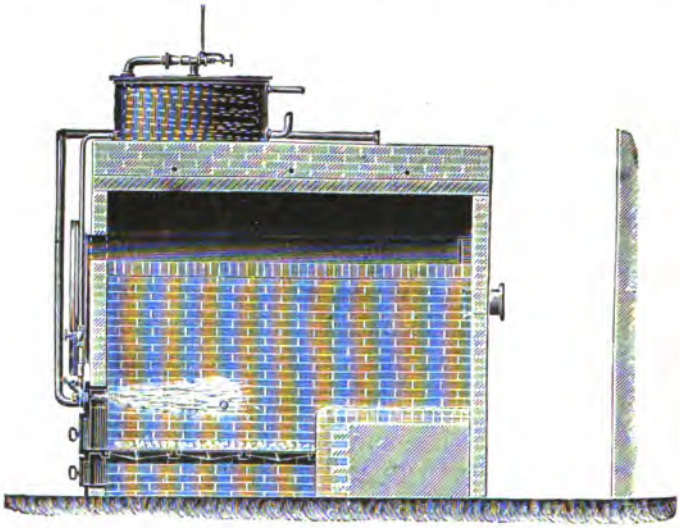


Fig. 37. — Dispositif pour le chauffage de cornues horizontales par le goudron à l'aide du pulvérisateur Körting ; coupe verticale.

directement du vinaigre de bois brut est presque insoluble dans l'eau, le goudron retiré de la chaudière à vinaigre, le goudron de vinaigre, offre une très grande solubilité dans l'eau, due probablement à l'acide acétique qu'il renferme en quantité assez notable. Comme maintenant le goudron est surtout employé comme enduit, il est évident que le goudron de vinaigre soluble dans l'eau est tout à fait impropre pour cet usage. Cette sorte de goudron peut par suite être employée comme combustible. Après un certain nombre d'opérations, on évacue le résidu de la cornue à vinaigre dans un réservoir mobile monté sur un châssis de wagonnet. Le goudron s'étant refroidi dans ce réservoir, on amène celui-ci devant le bâtiment des chaudières à vapeur ; le chauffeur

soutire le contenu du réservoir au fur et à mesure des besoins, et il a coutume de le mélanger avec du menu charbon de bois, ce qui donne un excellent combustible. Ces quantités normales de goudron qui servent pour le chauffage ne sont cependant pas considérables, puisque avec un traitement de 50 mètres cubes de bois par jour on produit tout au plus 600-700 kilogrammes de goudron de vinaigre. La consommation journalière de charbon d'une pareille usine s'élève à environ 4 000-5 000 kilogrammes, de

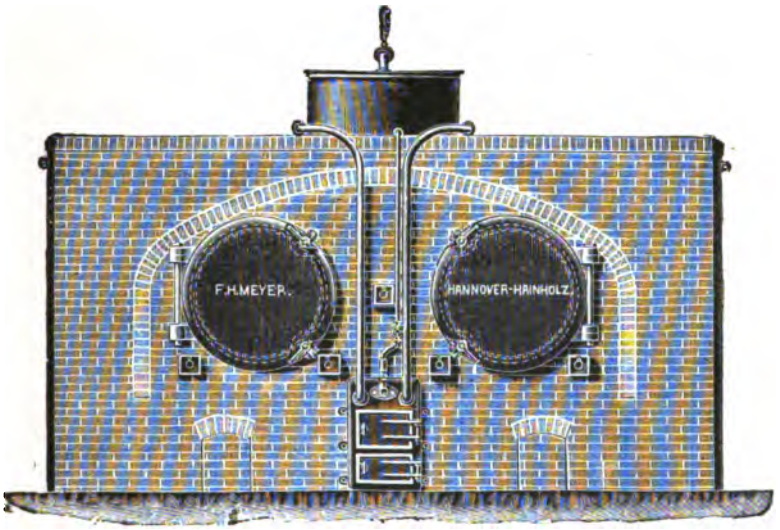


Fig. 38. — Dispositif pour le chauffage des cornues horizontales par le goudron; vue extérieure.

sorte que par cet emploi du goudron on réalise toujours une économie très appréciable.

Quant au goudron obtenu par séparation mécanique d'avec le vinaigre de bois brut, on peut généralement le vendre, surtout s'il est déshydraté. Mais comme dans beaucoup de pays ce produit n'est pas employé, sa vente devient impossible, et les usines de carbonisation se voient alors forcées de se servir pour le chauffage de la totalité du goudron.

L'emploi des combustibles liquides est une conquête des temps modernes, et les expériences de chauffage qui ont été faites avec les résidus de pétrole ont été répétées avec le goudron, et l'on peut dire qu'elles ont donné d'excellents résultats. Les premiers

essais faits dans ce sens ont été effectués par les usines à gaz, qui autrefois, dans le temps où le goudron était à un prix extrêmement bas, étaient forcées de brûler leur goudron.

Le goudron est employé pour le chauffage de la même manière que les résidus de pétrole (masut). Ces matières peuvent être brûlées dans le foyer à l'état liquide, à l'état gazéiforme ou à l'état de vapeurs. De ces trois formes, la première et la deuxième seulement ont été adoptées pour le goudron, et nous possédons pour ces deux modes de combustion des dispositifs tout à fait convenables, parmi lesquels nous ne mentionnerons que le four de Hornisch et le pulvérisateur à goudron de Körting (voy. les figures 37 et 38). Que le goudron soit employé à l'état liquide ou à l'état de vapeurs, il est indispensable qu'il ait été préalablement bien clarifié par réchauffage et repos, parce que, sans cela, il pourrait facilement obstruer les buses et occasionner dans la marche du travail les perturbations que cette obstruction peut entraîner.

CHAPITRE VI

CONDITIONS ET FRAIS D'ÉTABLISSEMENT ET CALCUL DU RENDEMENT D'UNE USINE DE CARBONISATION DU BOIS

Pour qu'une usine puisse procurer des bénéfices, le lieu où elle est installée n'est pas naturellement indifférent, et il joue même fréquemment un rôle si décisif que la prospérité d'une fabrique dépend souvent du lieu où elle est établie. Les usines de carbonisation du bois surtout exigent un examen très scrupuleux des conditions locales. Lors de l'installation d'une pareille usine plusieurs points doivent être l'objet d'une étude attentive. Le prix du bois joue évidemment un des premiers rôles, et on ne peut naturellement construire une usine de carbonisation que dans les contrées riches en bois, où par conséquent on puisse se procurer ce dernier à un prix modéré. Mais cela est encore loin d'être suffisant pour que toutes les conditions se trouvent remplies, car le bois à bon marché ne peut exercer une influence favorable sur les bénéfices à attendre que si le produit de la distillation du bois le plus important par sa quantité, le charbon de bois, peut être vendu à un prix convenable.

Dans les pays très riches en bois, comme, par exemple, la Russie, le bois ne coûte que le prix de l'abatage et du transport à la fabrique ; mais avec cela le charbon de bois n'a qu'une très faible valeur. On peut donc dire en général, qu'une usine de carbonisation du bois ne peut procurer des bénéfices que dans les pays dans lesquels le prix du bois traité est couvert en majeure partie par la vente du charbon de bois. Cette condition est même stipulée dans les contrats que font les propriétaires des usines de carbonisation avec l'administration forestière. Ainsi, il est par-

venu à ma connaissance un cas dans lequel il n'est livré au propriétaire de la fabrique que la quantité de bois qu'il veut avoir et cela gratuitement, mais avec l'obligation de rendre au fournisseur tout le charbon produit par le bois livré. C'est naturellement une situation idéale, que l'on ne rencontrera pas souvent.

Lors de l'établissement d'une usine de carbonisation du bois, il faudra donc rechercher en première ligne une contrée riche en forêts et *déjà* pourvue de voies de communication. Le prix du bois doit se tenir dans certaines limites, la vente du charbon de bois ne doit offrir aucune difficulté et, en outre, comme on l'a déjà dit, le prix qu'on peut en retirer doit couvrir en majeure partie le coût d'achat du bois.

Si maintenant nous nous occupons des débouchés pour le charbon de bois, nous voyons qu'il n'existe, à proprement parler, que deux consommateurs principaux de ce produit. Ce sont la petite industrie des métaux (chaudronnerie, ferblanterie, serrurerie, fonderie) et comme consommateurs importants, les usines métallurgiques. Il faudra donc, pour le choix de la position d'une usine de carbonisation tenir compte de la proximité de ces centres industriels, et pour ce qui concerne la petite industrie que l'on vient de désigner on devra prendre en considération le voisinage de grandes villes. En outre, nous avons vu que dans le traitement des produits il est consommé une quantité considérable de combustible pour le chauffage des cornues et des chaudières. On devra donc, à cause de cela, toujours construire les usines de carbonisation dans des contrées où l'on puisse se procurer le combustible nécessaire, et non être obligé de le faire venir de très loin, ce qui en augmenterait anormalement le prix. Mais il ne suffit pas que le combustible soit à proximité, il faut aussi que la fabrique soit munie de tous les dispositifs qui rendent possible un transport peu coûteux jusque dans sa cour. Pour cela, il est nécessaire qu'elle se trouve aussi près que possible d'une station ou, mieux encore, qu'elle soit reliée à celle-ci au moyen d'une voie de fer. On peut aussi, naturellement avec le même avantage, au lieu d'établir l'usine près d'un chemin de fer, l'installer sur le bord d'un cours d'eau navigable, et on a alors l'avantage du transport moins coûteux, si le cours d'eau est praticable en toutes saisons.

La même chose s'applique aux routes d'accès. Elles doivent être en bon état et bien carrossables en toutes saisons.

Il est en outre nécessaire, pour une usine de carbonisation, qu'elle ne soit pas construite trop près d'habitations, parce qu'il ne manque pas d'arriver avec le temps que les odeurs qui existent toujours dans le voisinage de ces usines — bien qu'elles ne soient pas du tout désagréables — deviennent soi-disant gênantes, ce qui à la longue finit généralement par créer des ennuis de toutes sortes avec les voisins, et fréquemment même il en est résulté des procès longs et coûteux. Comme, en outre, les usines de carbonisation ne sont pas exemptes d'eaux résiduaires d'une odeur plus ou moins empyreumatique, il faut, en toutes circonstances, s'arranger de façon qu'il se trouve dans le voisinage un cours d'eau, dans lequel on puisse envoyer sans inconvénient ces eaux préalablement soumises à une épuration convenable. S'il n'en est pas ainsi, on se voit forcé d'établir des caniveaux et des puits perdus, ce qui entraîne une grande dépense et est en même temps une source d'ennuis pour la fabrique.

Si toutes ces conditions sont remplies, on peut bien compter qu'une pareille usine, si elle est suffisamment grande et si elle est bien établie et bien dirigée, donnera un rendement satisfaisant.

Les prix de la main-d'œuvre jouent aussi un rôle important pour une usine de carbonisation du bois et c'est pour cela que, si d'autres considérations ne s'y opposent pas, on construira toujours là où les salaires sont à un prix relativement bas.

Les frais de premier établissement, ou le rapport entre ces frais et le chiffre d'affaires, ont naturellement une grande influence sur le rendement des entreprises industrielles. Si nous reprenons l'exemple d'une usine de carbonisation traitant 50 mètres cubes de bois par jour, exemple qui nous a déjà jusqu'ici servi de base, le capital de premier établissement, d'après les conditions des pays allemands, et autant qu'il est possible de donner à ce sujet des nombres d'une application générale, se répartira à peu près de la façon suivante :

Terrain.	25 000 francs environ
Bâtiments	62 500 —
Appareils, machines, conduites, montage, etc.	125 000 —
Capital de roulement	162 500 —
Soit	375 000 francs environ

D'après les conditions qui règnent en Allemagne, les frais d'exploitation, ainsi que l'amortissement, les frais généraux, etc., en un mot tous les frais du traitement de 1 mètre cube de bois pour produits commerciaux usuels, acétate de chaux et esprit de bois, s'élèvent, comme l'expérience l'a appris, à 7,50 fr. environ. Si nous admettons pour le *bois de hêtre* en bûches le prix de 6,25 fr. et si nous prenons pour base du rendement de 1 mètre cube de cette espèce de bois les chiffres suivants :

1 mètre cube de bois de hêtre fournit :

110 kg.	de charbon de bois à	6 fr.	25	les 100 kg.
25 —	d'acétate de chaux à 82 p. 100 à	17	50	—
6 —	d'esprit de bois à 80 p. 100 à. .	93	75	—
25 —	de goudron.	3	15	—

on peut, pour une usine de carbonisation du bois de hêtre traitant par jour 50-60 mètres cubes de ce bois, dans les conditions régnant en Allemagne et le prix du bois étant de 6,25 fr., compter sur un bénéfice s'élevant à environ 10-15 p. 100 du capital de premier établissement.

Il résulte de ce calcul que, pour les conditions allemandes, il ne faut pas payer plus de 5 à 7,50 fr. le mètre cube de bois, pour que l'entreprise puisse espérer arriver à un résultat satisfaisant.

Si maintenant nous nous occupons de la question du rendement d'une usine de carbonisation des *bois résineux*, nous devons d'abord nous représenter le rendement que peut donner la carbonisation de ces bois, et nous avons déjà vu précédemment que 1 mètre cube de bois fournit à peu près les quantités suivantes des différents produits :

1 mètre cube de bois résineux (bois de tronc ou de racine donne approximativement :

90,0 kg.	de charbon de bois à. . . .	6 fr.	25	les 100 kg.
10,0 —	d'huile de pin à.	37	50	—
2,5 —	d'esprit de bois à	87	50	—
10,0 —	d'acétate de chaux à . . .	17	50	—
40,0 —	de goudron de bois à . . .	10	00	—

Si maintenant nous comparons ces rendements avec ceux du bois à feuilles larges, nous voyons déjà que le rendement en charbon est très inférieur à celui de ce dernier bois. Cette différence

est encore plus accentuée pour les rendements en esprit de bois et en acétate de chaux, car tandis qu'on n'obtient en esprit de bois que 50 p. 100 de la quantité fournie par le bois à feuilles larges, le rendement en acétate de chaux reste encore au-dessous de ce chiffre et ne s'élève qu'à environ 40 p. 100 de celui de ce dernier bois. Comme maintenant le prix du bois de tronc des arbres résineux est égal à celui du bois de hêtre en bûches et que le charbon est évalué à un prix très inférieur, le traitement du bois résineux devrait toujours naturellement donner un déficit. Mais en réalité il n'en est pas ainsi, parce que, indépendamment des produits de la distillation des bois à feuilles larges, on obtient aussi l'huile de pin, qui a une très grande valeur.

Tandis que, comme nous l'avons dit précédemment, le goudron des bois à feuilles larges est fréquemment invendable et doit être employé comme combustible, il en est tout autrement pour le goudron des bois résineux. Ce dernier, à cause de sa nature complètement différente, constitue une matière qui trouve emploi en grandes quantités comme enduit pour les navires, le bois, etc., ainsi que pour le goudronnage des cordages de navires et autres. Ces différents usages occasionnant une importante consommation, le produit en question est naturellement estimé à un prix relativement haut, et un goudron de bois à feuilles aciculaires suffisamment clair — le goudron dit de Suède — peut être vendu jusqu'à 15 fr. les 100 kilogrammes. On désigne sous le nom de goudron clair un goudron qui, étendu sur une surface de bois polie et de couleur non foncée, donne un enduit jaune d'or, ne fonçant que très peu. Le goudron suédois offre cette propriété à un très haut degré, et il est pour cette raison le goudron le plus apprécié.

Comme on l'a déjà dit, ce goudron est aussi produit en Allemagne par une sorte de carbonisation en meules, opération dans laquelle, par suite de la manière primitive dont elle est conduite, il se perd une grande quantité de produits de distillation. Cependant, après avoir réussi à surmonter de grandes difficultés, on est parvenu dans ces derniers temps à préparer aussi ce produit par carbonisation en cornues, et j'ai eu l'occasion de voir en activité une pareille installation établie par F.-H. Meyer, de Hanovre-Hainholz. Comme le bois de racine des arbres résineux fournit

au moins le même rendement que le bois de tronc (les chiffres donnés plus haut se rapportent au rendement du bois de racine) et comme on peut l'acheter à un prix peu élevé, on se sert naturellement de cette espèce de bois pour la préparation des produits de distillation du bois résineux.

Si nous admettons que 1 mètre cube de bois de souche rendu à la fabrique revient à 3,75 fr., si nous élevons ce prix à 6,25 fr., à cause des frais qu'entraîne la nécessité de scier ce bois et de le refendre, et si en outre nous prenons pour base les rendements et les valeurs des produits indiqués plus haut, tout en maintenant le même capital de premier établissement, nous trouvons que la carbonisation du bois de souche des arbres résineux dans des cornues peut donner un bénéfice égal à 15-20 p. 100 de ce capital.

Ce qui vient d'être dit montre que si une usine de carbonisation des bois résineux est établie dans de bonnes conditions et si les appareils fonctionnent bien, c'est-à-dire, si, avant tout, on fabrique du goudron donnant un enduit clair et de l'huile de pin claire, et en admettant que l'on puisse se procurer la quantité nécessaire de bois de souche toujours de bonne qualité, cette usine peut donner des résultats beaucoup meilleurs qu'une usine de même importance traitant des bois à feuilles larges.

Carbonisation des déchets de bois. — Relativement aux profits que peut procurer la carbonisation des déchets de bois, je dois renvoyer au Chapitre IV, dans lequel il a été parlé avec tous les détails nécessaires de la carbonisation des sciures de bois. Nous ne pouvons que répéter ici que le traitement de ces déchets donne exactement les mêmes rendements que les bois en bûches correspondants (à l'exception des bois résineux), et qu'il existe aussi des appareils avec lesquels on peut effectuer l'opération de la carbonisation des sciures de bois d'une façon tout aussi sûre que celle du bois en bûches. La difficulté de la carbonisation des sciures de bois n'est pas dans l'appareillage, pas plus que dans la déshydratation, si souvent mise en avant, mais elle réside surtout dans l'impossibilité de vendre à des prix convenables sous sa forme pulvérulente le charbon produit, et avant que l'on soit parvenu à découvrir un moyen d'utiliser dans des conditions satis-

faisantes cette poudre de charbon ou à la transformer sans grande dépense en un produit de même valeur que le charbon naturel et estimé à peu près au même prix, il est évident qu'on ne pourra fonder aucune espérance de profit sur cette carbonisation, car cette espérance sera complètement illusoire, tant qu'on n'aura pas réussi à fournir aux consommateurs de charbon un produit très satisfaisant. Si les conditions locales permettent de vendre le charbon pulvérulent à un prix convenable, rien ne s'oppose à ce qu'une usine de carbonisation de la sciure de bois puisse donner des bénéfices, car les frais de traitement par tonne sont à peu près égaux à ceux du traitement de la même quantité de bois en bûches, et les rendements sont aussi les mêmes.

CHAPITRE VII

TRAITEMENT DES PRODUITS BRUTS DE LA CARBONISATION DU BOIS : GOUDRON, ACÉTATE DE CHAUX, ESPRIT DE BOIS, CHARBON DE BOIS.

A. Traitement du goudron.

Nous avons vu, lors de la visite de l'usine de distillation des bois à feuilles larges, que le goudron, tel qu'il se dépose au fond des vases contenant le vinaigre de bois brut, n'est séparé que mécaniquement de ce dernier, pour être, après avoir été déshydraté, livré directement au commerce. Dans le chapitre renfermant la relation de cette visite, nous avons déjà dit que fréquemment on faisait subir au goudron un traitement complet, en vue de l'obtention de créosote et de brai. Dans ce but, la quantité totale du goudron produit — c'est-à-dire le goudron non déshydraté — doit être soumise à une distillation à feu direct, parce que les derniers produits passant à la distillation ont un point d'ébullition si élevé qu'avec la vapeur, même en se servant de vapeur surchauffée et du vide, leur séparation n'est plus possible.

Les cornues que l'on emploie pour cette distillation (voy. fig. 39 et 40) sont établies d'une façon analogue à celles dont on se sert pour la distillation du goudron de houille, seulement, à cause de l'acidité du goudron de bois, on ne les construit pas en fer doux, mais en fonte, en leur donnant une épaisseur de paroi assez grande. Par suite de l'emploi de la fonte pour la construction de ces vases, leur grandeur est limitée à certaines dimensions, et l'on va rarement au delà d'une capacité de 3 000 à 5 000 litres. Les cornues sont de forme cylindrique et leur fond est généralement

bombé en dedans. Dans le point le plus bas de la cornue, se trouve un ajutage pour l'évacuation du brai ; cet ajutage doit être préservé de l'action du feu et il doit en outre avoir d'assez grandes dimensions pour que la vidange du brai ne rencontre aucune difficulté. Le couvercle de la cornue est généralement en cuivre, mais il peut aussi être en fonte, cela n'a aucun inconvénient. A l'aide d'un chapiteau en cuivre adapté sur le couvercle, la cornue est mise en communication avec le réfrigérant, qui, comme celui des cornues de distillation du bois, que nous connaissons déjà,

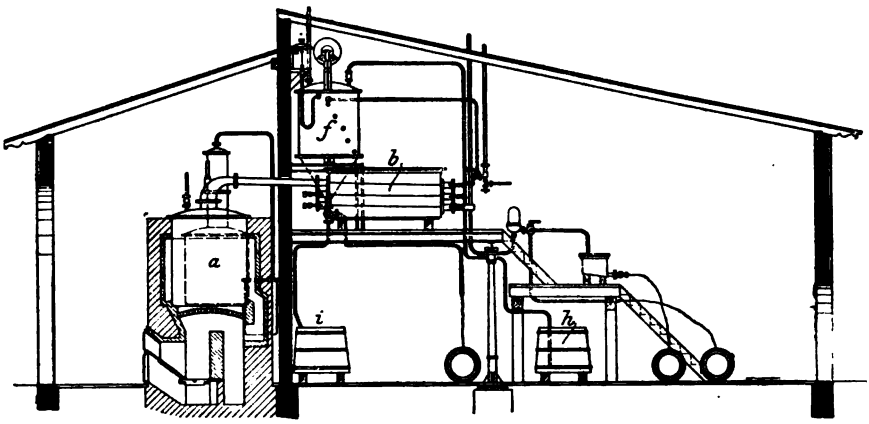


Fig. 39. — Atelier de traitement du goudron de bois de hêtre ; coupe verticale.

présente la forme d'une caisse facile à nettoyer. Au lieu d'un thermomètre adapté dans le chapiteau et ne plongeant pas dans le liquide, on établit sur la cornue une soupape de sûreté, qui sert également pour l'entraînement des masses de goudron, dans le cas où, par suite d'une trop violente ébullition, le contenu vient à déborder. Un ajutage avec robinet pour le remplissage de la cornue avec le goudron complète l'armature de celle-ci. Le tuyau conduisant les produits de la distillation dans le réfrigérant et les tubes de celui-ci sont naturellement choisis avec un diamètre convenable, pour qu'il ne puisse pas se produire d'obstructions, par suite de dépôts solides. Le tube d'écoulement du réfrigérant débouche dans une éprouvette, qui permet d'observer le distillatum, au moyen d'un aréomètre plongé dans ce dernier. Entre l'éprouvette et le réfrigérant, se trouve un tube siphon qui sert de

fermeture hydraulique, afin de séparer, au moyen d'un tube à air placé devant le siphon, les produits gazéiformes incondensables se dégageant pendant la distillation. Sur le tube à air lui-même est adapté un robinet à trois voies, qui de son côté est en communication avec le tube d'aspiration d'une pompe à jet de vapeur ou d'une autre pompe à air.

Pour remplir l'appareil avec le goudron à distiller, on y fait le vide à l'aide de la pompe à jet de vapeur et lorsque l'air est suffi-

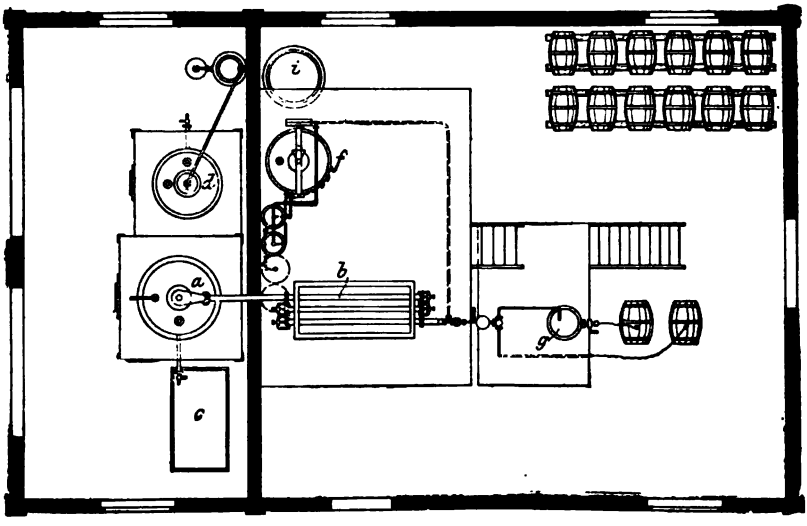


Fig. 40. — Atelier de traitement du goudron de bois de hêtre; plan.

samment raréfié, on ouvre le robinet dont est muni l'ajutage par lequel le goudron doit être introduit, robinet qui, au moyen d'un tuyau d'aspiration, est en communication avec la fosse à goudron. Dans celle-ci se trouve un serpentin en cuivre, qui, étant chauffé au moyen de vapeur d'échappement, rend le goudron plus fluide et par suite facilite sa circulation dans les tuyaux. Ce mode de remplissage donne de bons résultats et procure une grande propreté. On contrôle la quantité à envoyer dans les cornues au moyen d'une jauge établie dans la fosse à goudron.

Le remplissage de la cornue étant achevé, on commence à chauffer et, si la maçonnerie était froide, ce qui a lieu le plus souvent, on chauffe vivement jusqu'à ce que le couvercle de l'appareil

commence à devenir chaud. On modère ensuite le feu et l'on attend que les premiers produits de la distillation apparaissent au tube d'écoulement du réfrigérant. Il faut maintenant chauffer avec beaucoup de précaution, parce que dans cette première période le goudron a une grande tendance à déborder. Comme combustible pour cette période, des déchets de bois sont tout à fait convenables, mais sans qu'il soit nécessaire de produire avec eux un feu pétillant. Des éléments qui se trouvent dans le goudron, le vinaigre et l'esprit de bois se volatilisent en premier lieu, et apparaissent au tube d'écoulement du réfrigérant sous forme d'un distillatum aqueux jaunâtre, sur lequel flottent des huiles légères. De 100 kilogrammes de goudron, on retire environ 20 kilogrammes de ce vinaigre de bois et 5 kilogrammes d'huiles de goudron légères surnageant le vinaigre, et dont la densité s'élève à 0,970 environ.

Les figures 39 et 40 représentent en coupe verticale et en plan un atelier de traitement du goudron de bois de hêtre.

Dans ces figures, *a* est la cornue à goudron, *b* son réfrigérant; *c* est le réservoir pour le brai, *d* l'appareil distillatoire pour la créosote, *f* l'appareil laveur; *g* est le vase à séparation, *h* le réservoir pour les huiles créosotées et *i* le réservoir pour la créosote.

Séparation des produits de la distillation du goudron. — Du tube d'écoulement du réfrigérant, les deux produits se rendent dans un vase à séparation offrant la forme d'un entonnoir (voyez la figure 40) et, lorsque la clarification est achevée, on réunit le vinaigre de bois formant la couche inférieure avec celui qui est destiné à alimenter le système à trois chaudières, tandis que les huiles légères sont dirigées dans un autre réservoir. Dès que le thermomètre marque 110° environ, il se produit ordinairement un arrêt dans la distillation, qui s'explique de la façon suivante : A ce moment, la majeure partie de l'eau présente est déjà expulsée et il ne reste plus dans le résidu que des traces d'eau, et comme la présence de l'eau abaisse beaucoup le point d'ébullition du mélange constitué par le goudron, le point d'ébullition du contenu de la cornue s'élève assez subitement, dès que l'eau est éliminée. Mais l'apport de chaleur précédemment tenu dans des limites très

restreintes durant la première période ne suffit pas pour cette élévation subite de température. Il se produit par suite un arrêt, jusqu'à ce que le contenu de la cornue ait reçu les calories nécessaires. Dès qu'il en est ainsi, on observe sur le thermomètre une ascension du mercure assez rapide, et à partir de ce moment tout danger de voir le goudron déborder a disparu, de sorte que maintenant on peut chauffer fortement et hâter la distillation. Pour ce qui est du danger occasionné par le débordement du goudron, il n'est pas très grand, si l'appareil de condensation et en général tout l'atelier de distillation sont disposés judicieusement.

En toutes circonstances, il faut faire en sorte que le foyer se trouve à une assez grande distance du tube d'écoulement du réfrigérant et le mieux est toujours de séparer par un mur la cornue à goudron et le réfrigérant, comme on le voit dans les figures 39 et 40. Les soupapes de sûreté ordinaires, que fréquemment on adapte sur le couvercle des cornues, peuvent dans certaines circonstances être extrêmement dangereuses. Si le goudron vient à mousser, c'est-à-dire à déborder, la soupape s'ouvrira tout d'abord; le goudron se répandra alors sur le couvercle, puis il coulera sur sa surface bombée et, descendant ensuite le long de la maçonnerie, il arrivera sur le sol de l'atelier. En outre, pendant sa descente le long de la maçonnerie, le liquide ne manquera certainement pas de prendre feu, de sorte que, comme on le voit, une soupape de sûreté peut être plus nuisible qu'utile. Si au contraire on a eu soin de ménager un grand espace perdu et de donner un grand diamètre aux tubes réfrigérants, un débordement du goudron, surtout s'il y a un mur entre le condensateur et la cornue, ne peut être cause d'un malheur que si les tubes réfrigérants ne sont pas en bon état de propreté. Mais dans cette hypothèse, il n'y a jamais de danger, et avec l'attention nécessaire de la part de l'ouvrier, toute perte de goudron peut même être évitée; il suffit pour cela qu'il fasse fonctionner vers la fosse à goudron un tube à reflux, adapté sur le tube d'écoulement du réfrigérant et muni d'un robinet habituellement fermé. Mais rien n'empêche d'établir aussi sur l'appareil lui-même des dispositifs de sûreté, seulement il faut faire en sorte qu'avec ces dispositifs le goudron ne puisse pas couler sur le couvercle et de là dans le foyer.

Tous les appareils de sûreté doivent, par conséquent, être disposés de façon que les voies d'écoulement s'ouvrant au moment du danger amènent le goudron dans des conduites tubulaires closes. Mais, avec tant soit peu de précaution et de pratique, il arrive très rarement que le goudron déborde. Les moyens d'ordinaire usités pour empêcher le débordement, comme l'enlèvement du feu, l'ouverture de la porte du foyer et du registre de fumée, l'arrosage du couvercle de la cornue, etc., ont généralement l'habitude d'être sans effet, parce que la chaleur rayonnante de la maçonnerie agit beaucoup plus énergiquement que toutes ces tentatives peu efficaces de réfrigération. Il est très convenable d'adapter dans le chapiteau un tube de vapeur, afin que, dans le cas où le tube abducteur et les tubes réfrigérants viendraient à être souillés par du goudron débordé, on puisse nettoyer ces tubes rapidement et facilement.

Lorsque le vinaigre de bois et les huiles légères sont passés à la distillation — le thermomètre marque alors 110° environ — les huiles lourdes commencent à couler; ces dernières sont presque exemptes d'eau et passent jusqu'à une température de 250 à 260° environ. Ces températures varient beaucoup naturellement pour chaque cornue avec la position et l'aménagement du thermomètre. Lorsqu'on est arrivé à 260°, la distillation a coutume de cesser presque complètement, et le brai qui se trouve dans la cornue s'élève alors à 60 p. 100 environ de la charge primitive, il est moyennement dur et, lorsqu'il est encore chaud, il peut très bien être écoulé. Les huiles lourdes sont au début de la fabrication essayées à l'aide d'une lessive de soude relativement à leur teneur en phénols, et suivant le résultat obtenu, qui n'a besoin d'être contrôlé que de temps en temps, on conduit le fractionnement de façon à recueillir à part le distillatum contenant de la créosote, lequel passe ordinairement entre 180 et 220°.

Évacuation du brai. — L'opération de la distillation du goudron est achevée, lorsqu'on a atteint la température de 260-280° environ, et il ne reste plus qu'à évacuer le brai de la cornue. Avec la concentration qu'il offre maintenant, ce produit est encore, même au bout de plusieurs heures, suffisamment fluide pour pouvoir être écoulé sans difficultés. On évite de l'évacuer immédiatement

après la distillation, parce que le brai fortement chauffé a, lorsqu'il s'écoule — c'est-à-dire au moment où il arrive au contact de l'air — une grande tendance à prendre feu. Mais ce danger d'inflammation est complètement évité, si entre la fin de la distillation et la vidange on laisse s'écouler quelques heures, en maintenant pendant ce temps ouverts la porte du foyer et le registre de fumée. Le robinet qui se trouve sur l'ajutage par lequel a lieu l'évacuation du goudron est disposé de façon qu'on puisse y pénétrer par son orifice antérieur sans que l'on soit obligé d'enlever la clé. Cet ajutage est ordinairement obstrué par des masses carbonisées ou d'autres matières, de sorte qu'après l'ouverture du robinet il ne s'écoule pas de brai et, dans ce cas, on doit chercher à lever l'obstacle en introduisant une tige de fer dans le robinet; on y parvient le plus souvent sans difficulté, et le brai s'écoule alors très rapidement dans le réservoir qui lui est destiné. Ce réservoir, qui est établi au pied de la cornue à goudron (voyez la figure 40), consiste en une caisse en fer doux, ayant environ, pour une cornue de 3 000 litres, 2 mètres de longueur, 1 mètre de largeur et 400-500 millimètres de profondeur. Dans cette caisse, le brai évacué forme une couche n'ayant pas une bien grande épaisseur, qui, par suite, se refroidit très rapidement et peut aussi pour la même raison être facilement enlevée. Afin d'éviter tout danger d'inflammation, on a coutume de munir le réservoir d'un couvercle et de ne laisser libre qu'une ouverture suffisante pour le passage du brai. Après le refroidissement, on enlève le couvercle et on retire le brai pour en remplir les vases dans lesquels il doit être expédié. Souvent aussi, au lieu d'un seul réservoir à brai, on se sert de barils à pétrole coupés dans le milieu et dans les moitiés de tonneau ainsi obtenue son reçoit directement le brai. Celui-ci s'y solidifie et les demi-tonneaux constituent eux-mêmes les vases d'expédition, qui n'ont plus besoin que d'être fermés au moyen de couvercles convenables.

La durée de la distillation du goudron est très variable et elle dépend naturellement du but que l'on a en vue. S'il s'agit seulement d'obtenir du brai de goudron de bois, on distille naturellement très rapidement; on conduit au contraire l'opération lentement, si l'on doit avoir égard aux produits de distillation. En général, on peut dire qu'une distillation n'exige pas plus de vingt-

quatre heures, y compris le chargement de la cornue, et avec une consommation de charbon de 20 p. 100 en moyenne on peut compter sur les rendements suivants :

1. Eau acide, environ 20 p. 100, correspondant à environ 3 kilogrammes d'acétate de chaux et à 0,6 kilogramme environ d'esprit de bois.
2. Huile de goudron légère à 0,97 de densité, environ 5, 1 p. 100.
3. Huile de goudron lourde à 1,04 de densité, environ 12 p. 100.
4. Brai de goudron de bois, environ 61 p. 100.

La plupart des usines de carbonisation se contentent de cette manière de distiller le goudron et elles cherchent, autant que cela est possible, à vendre les huiles légères comme les huiles lourdes, ainsi que le résidu de brai, qui est encore le plus facile à faire entrer dans la consommation.

Autrefois, lorsque l'industrie du pétrole, la distillation du goudron de houille, ainsi que celle du lignite n'apportaient pas encore sur le marché les énormes quantités de matières éclairantes dont elles l'alimentent aujourd'hui, les huiles légères du goudron de bois convenablement épurées étaient très employées pour l'éclairage. Mais cela a complètement changé, et il serait à peine possible actuellement de faire participer à cet usage les huiles de goudron de bois. Dans la plupart des cas, les huiles de ce goudron peuvent trouver emploi, parce qu'elles servent de matière première pour la préparation de la créosote, qui depuis de longues années est employée en médecine pour combattre la tuberculose, et précisément dans ces derniers temps la créosote et surtout les préparations de gaïacol obtenues avec la créosote ont pris une place importante dans le trésor de la thérapeutique. Les usines de distillation du bois se contentent de vendre les huiles lourdes riches en créosote, et elles ne poursuivent que rarement la distillation jusqu'à l'isolement d'une créosote brute.

Extraction de la créosote brute. — Le traitement des huiles de goudron lourdes jusqu'à l'obtention de la créosote brute est relativement simple. Les appareils nécessaires pour ce traitement sont représentés dans les figures 39 et 40 (p. 147 et 148), montrant la disposition d'un atelier de distillation du goudron. L'huile créosotée

brute résultant de la distillation de ce dernier est dirigée directement du réfrigérant dans un réservoir particulier et de là elle est envoyée, à l'aide d'une pompe ou d'un injecteur, dans un appareil à mélanger, actionné mécaniquement. Ce dernier appareil, désigné sous le nom d'agitateur, se compose de deux parties, dont la supérieure offre la forme d'un cylindre et l'inférieure celle d'un entonnoir (voyez les figures 39 et 40); il est clos et renferme un dispositif de brassage en forme d'hélice, à l'aide duquel l'huile lourde est mélangée intimement avec une lessive de soude à 10-15 p. 100, opération qui est généralement effectuée à chaud, l'agitateur étant pourvu pour cela d'un serpentin de vapeur. La créosote, ainsi que tous les phénols présents passent dans la soude, tandis que les hydrocarbures non solubles dans l'alcali viennent se séparer à la surface. Afin d'obtenir une séparation plus parfaite, on abandonne la masse au repos pendant quelque temps et, ensuite, au moyen de robinets adaptés à différentes hauteurs, on sépare les hydrocarbures qui surnagent et on les envoie dans le réservoir à huiles. Mais indépendamment des phénols en dissolution, il y a aussi dans la solution alcaline de créosote restant dans l'appareil d'autres produits en suspension, que l'on élimine en introduisant dans le liquide alcalin un courant de vapeur, qui expulse les hydrocarbures volatils et non combinés à l'alcali. On continue l'injection de la vapeur, jusqu'à ce qu'un échantillon du distillatum soit presque limpide comme de l'eau. La solution alcaline de créosote ainsi dépouillée d'hydrocarbures, doit maintenant être décomposée par un acide, afin d'isoler la créosote brute. On emploie dans ce but l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique, mais on parvient aussi à décomposer la solution alcaline de créosote à l'aide de l'acide carbonique, en introduisant ce dernier à la partie inférieure d'une colonne, dans la partie supérieure de laquelle est déversée la lessive créosotée. Comme source d'acide carbonique, on peut avoir recours aux gaz de foyers. La créosote brute et la solution de carbonate de soude formée sont séparées continuellement à la partie inférieure de la colonne, et la solution de soude carbonatée est de nouveau rendue caustique au moyen de chaux, d'après le procédé que l'on connaît. Un pareil dispositif est représenté dans la figure 41. Il est

évident que ce mode de décomposition des lessives créosotées alcalines n'est avantageux que si l'on opère sur de grandes quantités. Mais ordinairement il n'en est pas ainsi, et c'est pour cela qu'on se sert pour la décomposition des lessives, d'acide chlorhydrique ou sulfurique, qui, convenablement dilués, sont versés dans la lessive créosotée. La créosote brute se sépare à la surface et, après clarification, la solution saline est éliminée au moyen de dispositifs d'évacuation convenablement aménagés.

Créosote pure et gaïacol. — La créosote ainsi obtenue ne représente naturellement qu'un produit brut, mais qu'achètent volontiers les fabriques de créosote proprement dite. La séparation de la créosote, telle qu'elle est employée pour les usages pharmaceutiques, de même que la séparation du gaïacol, ainsi que la préparation de combinaisons particulièrement actives de gaïacol et de créosote ne sont pas pratiquées dans les usines de distillation du bois, mais dans les fabriques de produits chimiques. Le traitement, auquel la créosote brute préparée comme il vient d'être dit doit être soumise en vue de l'obtention de créosote pure ou de gaïacol pur, est assez long et il consiste en une série d'opérations de fractionnements et d'extractions. Les appareils nécessaires pour cela sont analogues à ceux qui ont été décrits pour la première séparation de la créosote. Pour effectuer le fractionnement, on se sert généralement de chaudières en cuivre à parois épaisses avec colonne et on emploie pour les premières opérations des réfrigérants en cuivre et pour la dernière des réfrigérants en argent.

Huiles légères. — Les huiles légères obtenues lors de la distillation du goudron sont, comme on l'a dit précédemment, généralement vendues à l'état brut; mais elles sont aussi quelquefois soumises à une épuration, afin d'atténuer leur odeur et de les rendre aussi limpides que possible. Les opérations, que nécessite cette épuration, consistent en traitements successifs des huiles par des alcalis et des acides et elles sont effectuées dans l'appareil, où a eu lieu la séparation de la créosote des huiles lourdes au moyen d'une lessive de soude. L'huile légère, introduite dans les agitateurs,

est mélangée, avec de la lessive de soude, jusqu'à ce que, lors de l'agitation de l'huile séparée avec la lessive, il ne se produise plus de diminution de volume de cette dernière. Tous les phénols du goudron présents sont alors éliminés et les adhéhydes rénifiées, ce qui a fait prendre à la lessive de soude une coloration brun noir. Lorsqu'on s'aperçoit que la lessive de soude ne produit plus aucune action, on arrête l'opération et on abandonne au repos le contenu de l'agitateur. Le lessive noire devenue épaisse se rassemble alors dans la partie de l'appareil en forme d'entonnoir et elle peut être séparée de l'huile surnageante presque quantitativement. L'huile ainsi dépouillée de lessive est maintenant débarrassée des restes qu'elle retient encore au moyen d'un lavage à l'eau, et l'eau alcaline qui se rassemble au fond du vase est ensuite séparée de la même manière que la lessive.

Ce lavage à l'eau est suivi du traitement des huiles par l'acide sulfurique concentré, qui doit ordinairement être employé dans la proportion de 3 à 5 p. 100. Comme l'acide sulfurique ne peut exercer une action énergique que s'il agit sous forme concentrée, l'huile devrait avant l'addition de l'acide sulfurique, être complètement exempte d'eau. Mais, à cause du lavage qui précède, il n'en est pas ainsi, et c'est pour cela qu'au lieu d'ajouter en une seule fois la quantité totale de l'acide, on n'en verse d'abord qu'une petite portion, qui enlève à l'huile aqueuse la majeure partie de l'eau et la sépare.

Maintenant, on élimine, l'acide faible et l'on ajoute la majeure partie de l'acide sulfurique, généralement en réchauffant un peu le contenu de l'agitateur. Sous l'influence de l'action de l'acide sulfurique, il se produit une réaction intense, allant fréquemment jusqu'à la formation d'acide sulfureux, réaction à l'aide de laquelle, absolument comme dans le lavage du pétrole, on obtient l'épuration des huiles avec production de résine sulfurique. On reconnaît nettement cette épuration à la meilleure odeur et surtout à la couleur des huiles. La réaction étant terminée, on laisse de nouveau reposer le produit et ensuite on sépare de l'huile la résine acide déposée au fond du vase. Les derniers restes d'acide sont éliminés par un lavage avec de l'eau, suivi d'un nouveau lavage avec un peu de lessive de soude, afin qu'il ne reste dans l'huile aucune trace d'acide ou de résine acide.

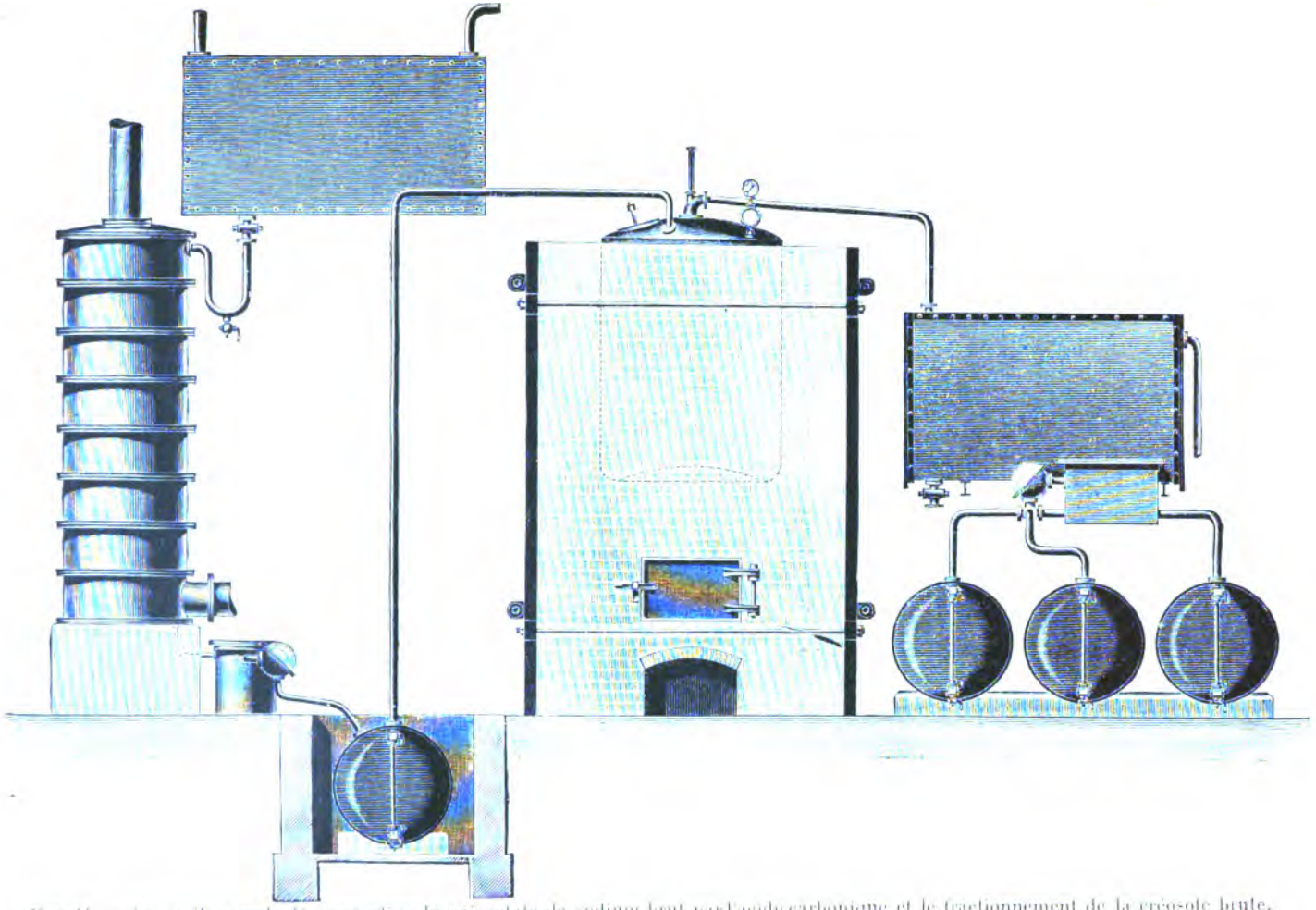


Fig. 41. — Appareils pour la décomposition du créosotate de sodium brut par l'acide carbonique et le fractionnement de la créosote brute.

L'huile ainsi purifiée est ensuite soumise à la distillation fractionnée, opération qui peut être effectuée dans l'appareil à colonne servant pour la rectification de l'esprit de bois brut. On sépare d'abord, en employant de la vapeur indirecte, les fractions passant à 130-140° et l'on a ensuite recours à la vapeur directe pour la séparation des huiles à point d'ébullition plus élevé. Ces dernières fractions du distillatum sont dépouillées mécaniquement de la majeure partie de l'eau et ensuite elles sont généralement déshydratées par addition de sel marin.

Pour rendre plus commode l'introduction de la lessive de soude et de l'acide sulfurique dans l'agitateur, on établit au-dessus de celui-ci (voyez la figure 39, p. 147) des réservoirs, dans lequels on peut faire le vide, afin d'y aspirer ensuite la lessive de soude ou l'acide sulfurique, au moyen de conduites communiquant directement avec les vases dans lesquels ces liquides ont été expédiés à l'usine (ballons de verre ou tonneaux en fer). Les réservoirs sont munis extérieurement d'une échelle permettant de mesurer commodément les quantités employées pour chaque opération.

B. — Traitement du pyrolignite de chaux.

Comme on l'a déjà expliqué précédemment, les usines de carbonisation de petite et de moyenne importance ne s'occupent pas du traitement ultérieur de l'acétate de chaux et de l'esprit de bois bruts obtenus, parce que, à cause de la situation actuelle du marché et de la réduction des prix des produits purs préparés avec les produits bruts, le traitement de petites quantités de ces derniers n'est pas rémunérateur. D'un autre côté, les usines de carbonisation du bois ne sont pas en position de produire des quantités illimitées de pyrolignite de chaux ou d'esprit de bois, parce que les quantités de bois qu'il est possible de traiter dépendent de l'importance des débouchés que le pays peut offrir pour le charbon de bois. Ce produit, comme on l'a déjà dit ailleurs, à plusieurs reprises, ne peut pas être transporté trop loin, parce que la qualité du charbon souffre beaucoup d'un long transport.

Les usines de carbonisation ne peuvent donc naturellement traiter que la quantité de bois correspondant à la quantité de

charbon qui peut être vendue à un prix convenable dans la localité où elles sont établies, et c'est pour les raisons qui viennent d'être indiquées que la quantité fabriquée des produits mentionnés est restreinte.

1. *Préparation de l'acide acétique.*

Avec le temps et le développement de l'industrie de l'acide acétique, les usines de carbonisation du bois de petite et de moyenne importance ont pris l'habitude de livrer leurs produits à des usines de raffinage particulières. Autrefois, lorsque l'acide acétique était un produit moins recherché qu'actuellement, mais bien payé, la plupart des usines de carbonisation s'occupaient aussi de la fabrication de l'acide acétique et trouvaient avec les prix élevés d'alors (voyez le tableau de la page 10) une occupation rémunératrice.

Dans ce temps, on ne partait pas de l'acétate de chaux, mais on transformait ce dernier, par un procédé plus ou moins compliqué, en acétate de soude, ou bien on convertissait le vinaigre de bois directement en acétate de soude, on déshydratait ce dernier et avec le sel pur déshydraté on préparait ensuite, par décomposition au moyen de l'acide sulfurique, l'acide acétique pur.

Si nous faisons abstraction des méthodes surannées, ce fut pendant longtemps le seul procédé suivi pour la préparation d'un acide acétique à haut degré. De l'acide acétique à 50 p. 100 et au-dessous était aussi obtenu autrefois par décomposition d'acétate de chaux, à l'aide de l'*acide chlorhydrique*. Mais tous ces acides, s'ils n'étaient pas obtenus avec de l'acétate de soude et de l'acide sulfurique purs, n'étaient pas eux-mêmes purs, de sorte qu'on ne pouvait pas songer, à cause de leur saveur empyreumatique, à s'en servir comme vinaigre de table, après les avoir dilués convenablement. Les progrès réalisés dans une autre industrie, l'industrie de l'alcool, conduisirent à employer dans les usines à acide acétique, en leur donnant une forme particulière, les appareils à colonnes, qui s'étaient montrés si avantageux dans la fabrication de l'alcool, et les expériences, qui furent faites au commencement de l'année 1870 avec ces appareils, donnèrent, par simple rectification de l'acide

brut obtenu avec l'acétate de chaux, un acide acétique à haut degré, d'une pureté chimique absolue et peu cher. Et ce n'est qu'à partir de cette époque que nous pouvons voir se développer l'industrie de l'acide acétique. On parvint à découvrir pour l'acide acétique des débouchés extrêmement variés et la guerre opiniâtre que les fabriques de vinaigre de fermentation font au *vinaigre de bois* redouté est la meilleure preuve de la grande diffusion dont on a à se réjouir l'acide acétique chimiquement pur extrait du vinaigre de bois et convenablement dilué pour les usages alimentaires.

Préparation de l'acide acétique avec l'acétate de soude. — Comme on l'a déjà dit plus haut, il existe actuellement deux méthodes pour préparer l'acide acétique. L'ancienne méthode, qui maintenant n'est plus que rarement appliquée et dont, à cause de cela, nous ne parlerons que brièvement, consiste à décomposer l'acétate de soude chimiquement pur.

Pour obtenir ce dernier, au lieu de faire absorber les vapeurs de vinaigre de bois se dégageant de l'appareil à trois chaudières par un lait de chaux, on le dirige dans une solution de carbonate sodique. Il se forme alors une solution d'acétate de soude brut, que l'on retire de cette solution par évaporation et cristallisation. Le produit ainsi obtenu — purifié par cristallisation — se rencontrait autrefois dans le commerce sous le nom de *sel rouge* et il contenait indépendamment de petites quantités de substances goudronneuses, les homologues de l'acide acétique renfermés dans le vinaigre de bois, par conséquent, surtout les acides propionique et butyrique. Comme un acide acétique contenant ces acides ne peut pas être employé comme acide acétique chimiquement pur, il fallait les éliminer avant la décomposition de l'acétate de soude. A cet effet, le sel rouge était fondu dans son eau de cristallisation et la fusion était continuée, jusqu'à ce que le produit fut complètement anhydre. Comme la décomposition du butyrate et du propionate de soude a lieu au-dessous de la température de fusion de l'acétate de soude anhydre, il est possible d'éliminer les homologues de l'acide acétique par cristallisations fractionnées, suivies de fusions répétées, de sorte qu'on peut ensuite avec le sel pur ainsi

obtenu préparer de l'acide acétique chimiquement pur, par simple distillation avec de l'acide sulfurique.

Préparation de l'acide acétique avec le pyrolignite de chaux. — Maintenant que l'acétate de soude est généralement préparé par saturation d'acide acétique faible avec du carbonate de soude (voy. p. 201), il est tout à fait évident que cette matière ne peut plus constituer un produit brut pour la fabrication de l'acide acétique, et tout l'acide acétique qui se trouve dans le commerce est aujourd'hui préparé avec l'acétate de chaux, tel que les usines de carbonisation du bois le livrent au commerce, avec une teneur de 80-82 p. 100 en acétate de calcium.

Comme nous l'avons vu, ce produit offre à peu près la composition suivante :

100 kilogrammes de pyrolignite de chaux gris à 80-84 p. 100 contiennent environ :

84 p. 100 d'acétate de calcium, y compris le propionate et le butyrate de calcium ;

10 p. 100 d'eau et

6 p. 100 d'éléments étrangers, parmi lesquels des restes de goudron et autres substances empyreumatiques jouent un rôle important, comme l'indique déjà l'odeur du produit.

Il existe, pour retirer l'acide acétique de cette préparation deux procédés :

1. Décomposition de l'acétate de chaux par l'acide chlorhydrique ;

2. Décomposition de l'acétate de chaux par l'acide sulfurique concentré.

Les deux méthodes sont très employées, et le choix de l'une ou de l'autre dépend entièrement de la qualité de l'acide acétique que l'on veut produire. On distingue les qualités suivantes d'acide acétique :

1. Acide pour les arts avec une teneur en acide acétique allant jusqu'à 50 p. 100.

2. Acide concentré pour les usages techniques avec une teneur en acide acétique de 80 à 100 p. 100.

3. Acide acétique chimiquement pur à 80 p. 100 pour les usages

culinaires, complément exempt de métaux et d'empyreume (acide acétique bon goût).

4. Acide acétique chimiquement pur à 96-100p. 100, dit acide acétique cristallisable, également exempt de métaux et d'empyreume.

S'il s'agit de produire seulement de l'acide acétique pour les arts, on peut éventuellement donner la préférence au procédé à l'acide chlorhydrique, parce qu'il est moins coûteux que le procédé à l'acide sulfurique, qui exige toujours plus ou moins de force mécanique.

Procédé à l'acide chlorhydrique. — On distingue deux modes d'application du procédé à l'acide chlorhydrique : le procédé périodique et le procédé continu ; ce dernier est protégé par un brevet[1].

Le *procédé périodique* est bien la plus ancienne méthode de travail pour l'extraction de l'acide acétique du pyrolignite de chaux. Il consiste à mélanger l'acétate de chaux avec la quantité nécessaire d'acide chlorhydrique et à abandonner au repos pendant un certain temps le produit de la réaction complètement liquide.

Le mélange est effectué dans des cuves en bois garnies de plomb ou des fosses en maçonnerie, qui pour y rendre plus facile l'introduction du pyrolignite de chaux et de l'acide chlorhydrique sont établies dans la terre et munies d'un agitateur en bois.

Pour 100 kilogrammes d'acétate de chaux, on emploie en général au moins 115 kilogrammes d'acide chlorhydrique à 20-21° B. Lorsque les deux produits ont été chargés, on brasse jusqu'à ce que la masse soit devenue complètement liquide et ensuite, comme on l'a dit plus haut, on l'abandonne au repos. Dans ce liquide, qui représente un mélange de solution de chlorure de calcium et d'acide acétique, il se sépare à la surface une couche de goudron, qui contient en même temps toutes les impuretés mécaniques, comme des morceaux de bois, de la paille, etc. Cette couche de goudron est enlevée et la lessive limpide, dont le poids spécifique est égal à 1 254 environ, est aspirée dans un appareil distillatoire.

[1] Brevet allemand n° 118608, Cl. 12 r. Dr Paul Boesneck, de Glauchau (Saxe).

Les dispositifs dont il vient d'être question, la cuve pour la décomposition du pyrolignite de chaux et l'appareil pour la distillation de l'acide acétique, sont représentés dans la figure 42.

Dans cette figure, *a* est la cuve à décomposition ; *b* est l'appareil de distillation, *c* un réfrigérant, et d^1 et d^2 sont des réservoirs pour recevoir l'acide brut.

L'appareil de distillation consiste en une chaudière en cuivre (*b*), qui, comme l'acide l'exige, est construite d'une façon

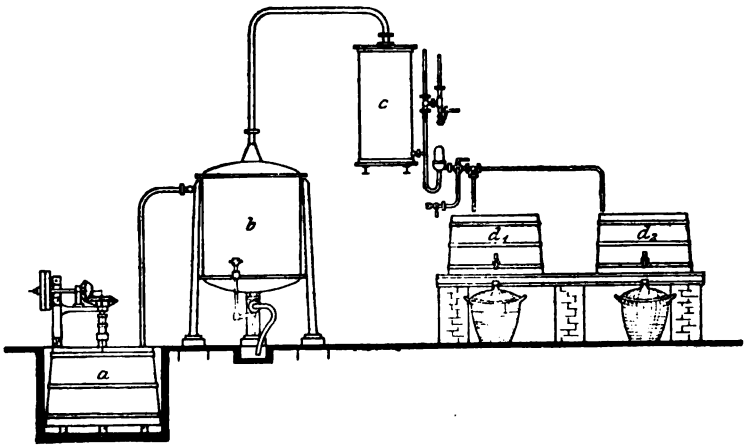


Fig. 42. — Appareils pour la fabrication de l'acide acétique d'après le procédé périodique à l'acide chlorhydrique.

suffisamment robuste et dont toutes les soudures sont faites à la soudure dure. Dans la chaudière elle-même, se trouve un serpentin de vapeur, qui fournit la chaleur nécessaire. Au moyen d'un tube ascendant suffisamment large, la chaudière communique avec un réfrigérant fait d'un tube de cuivre sans soudure, et l'acide condensé dans le réfrigérant est reçu dans un réservoir collecteur en bois ou directement dans des bonbonnes (voy. la figure 42). Indépendamment du serpentin de vapeur, l'appareil est aussi pourvu d'un dispositif pour l'injection de vapeur directe. Pour remplir la chaudière, on y fait le vide à l'aide d'une soufflerie à jet de vapeur, que l'on relie au tube d'écoulement du réfrigérant. Le vide étant fait, on ouvre le robinet du tuyau d'aspiration, qui débouche dans la cuve à décomposition (*a*, figure 42). La solution monte très rapidement dans la chaudière, sans que l'on ait besoin d'avoir

recours à une pompe quelconque, appareil qui serait peu convenable pour cette opération, à cause de son usure rapide. Si toutes les soudures de la chaudière ont été faites à la soudure dure, et si après leur achèvement elles ont été encore un peu durcies par martelage, un semblable appareil peut servir pendant un temps assez long. La qualité de l'acide chlorhydrique a une grande influence sur sa résistance, et on a constaté que la présence de l'arsenic dans cet acide exerce une action destructrice rapide sur les surfaces métalliques. Le serpentin de chauffage offre aussi une résistance suffisante, s'il a été confectionné par un chaudronnier habile dans ce genre de travail. Dans cette partie de l'appareil, particulièrement exposée à l'action corrosive de l'acide, les défectuosités même les plus petites ont coutume de se faire rapidement sentir. Mais les défauts de l'appareil ne sont pas seuls la cause de l'usure souvent tout à fait anormalement rapide d'un semblable dispositif, la qualité et l'épaisseur du cuivre employé y prennent aussi une bonne part, et ce serait une fausse économie que de lésiner sous ce rapport.

La grandeur de la chaudière dépend naturellement de l'importance du rendement, et il est convenable de ne pas employer des chaudières de trop grandes dimensions.

Après avoir rempli la chaudière et rétabli l'équilibre entre les pressions intérieure et extérieure, en ouvrant le robinet d'air, on commence à chauffer au moyen du serpentin clos, c'est-à-dire à l'aide de vapeur indirecte. Dès le début, il coule déjà un acide limpide comme de l'eau ou offrant tout au plus une légère teinte jaunâtre, dont on peut obtenir ainsi commodément et sans la moindre difficulté une quantité égale à 50 p. 100 environ du volume de la charge. A la fin de l'opération, la solution de chlorure de calcium fortement concentrée ne donne plus que très peu de distillatum, et il est convenable au bout de ce temps, c'est-à-dire après que l'on a recueilli environ 50 p. 100 de la charge, de faire arriver dans la chaudière de la vapeur directe. L'acide obtenu avec cette vapeur sort trouble de l'appareil, et toutes les fractions contenant moins de 30 p. 100 d'acide sont ajoutées à l'opération suivante. L'acide obtenu de la façon qui vient d'être indiquée convient déjà pour un grand nombre d'usages. Si l'on veut avoir un acide

presque limpide comme de l'eau et exempt de chlore, on le soumet à une seconde opération, après avoir oxydé le produit contenu dans un vase en terre, au moyen d'un petit excès de permanganate de potassium. L'acide ainsi obtenu a alors coutume d'être tout à fait suffisant pour tous les usages industriels.

D'après la théorie, on doit obtenir comme rendement de 100 kilogrammes d'acétate de chaux à 82 p. 100 environ 60 kilogrammes d'acide acétique à 100 p. 100. Mais ce chiffre n'est jamais atteint, parce que la lessive de chlorure du calcium restant dans la chaudière retient toujours une certaine quantité d'acide, dont le prix d'extraction dépasserait la valeur de l'acide obtenu.

Comme on l'a déjà dit, on n'a pas coutume de soumettre à un autre traitement l'acide acétique obtenu à l'aide de l'acide chlorhydrique, et on le livre simplement au commerce avec le degré de concentration auquel le fournit le procédé de préparation qui vient d'être décrit. Mais rien n'empêche de traiter cet acide, qui contiendra en moyenne 45 p. 100 environ d'acide acétique, pour acide chimiquement pur à 80-100 p. 100. Le moyen qui pourrait être employé dans ce but est très simple et il consiste essentiellement en une rectification, que l'on effectuera dans un appareil à colonne pour acide acétique. Comme le montre la figure 43, ces appareils se composent, absolument comme tout appareil de rectification, d'une chaudière, d'une colonne, d'un condensateur et d'un réfrigérant.

Malgré cette ressemblance de forme extérieure, l'établissement des appareils à rectifier l'acide acétique exige une grande somme d'expérience pratique, aussi bien relativement au mode de construction qu'au travail mécanique, et le choix de la matière à employer n'est pas moins important.

On a reconnu que pour ces appareils le cuivre est la seule matière dont l'emploi soit permis, en admettant que ce métal soit de bonne qualité et qu'après le travail du soudage il ait été de nouveau durci par martelage. Si ces conditions sont remplies, si le travail est exécuté par des chaudronniers habiles et si l'on a donné aux parois une épaisseur suffisante, l'appareil ne laissera rien à désirer.

On donne à la chaudière la forme d'un cylindre horizontal ou vertical et le chauffage a lieu au moyen d'un serpentin de vapeur

établi dans la chaudière. L'épaisseur des parois varie entre 6 et 12 millimètres et on a coutume de donner à la chaudière une capacité au mois égale à 3 000 litres.

La colonne, qui est représentée en coupe verticale par la figure 12 (p. 66), est également construite en cuivre, mais les plateaux sont généralement en porcelaine ou en argile. Ils ne sont pas fixés à la colonne, mais ils reposent sur des supports particuliers en forme de cylindres, qui sont adaptés à l'intérieur de la colonne. L'espace entre l'enveloppe extérieure de celle-ci et ces supports sont garnis avec de l'amiante, ce qui empêche les parois de la colonne d'être attaquées par l'acide.

On donne au condensateur et au réfrigérant la forme de serpentins, parce que d'autres dispositifs, comme, par exemple, les réfrigérants tubulaires, ne se sont montrés que peu résistants.

Le travail avec ces appareils est extrêmement simple. L'acide à rectifier est introduit dans la cornue d'une manière quelconque — le mieux à l'aide d'un monte-jus — après quoi on chauffe vigoureusement.

Dès que les vapeurs commencent à pénétrer dans la colonne, on modère la vapeur et, tout en maintenant réduit l'afflux de celle-ci, on attend l'écoulement de l'acide au réfrigérant inférieur. Dès que l'acide apparaît, on règle l'afflux de la vapeur à la colonne et celui de l'eau au condensateur, de façon qu'il s'écoule par heure la quantité d'acide correspondant au rendement de la colonne, acide qui au début ne renferme pas plus de 25 p. 100 d'acide acétique. Les processus qui se passent à l'intérieur de l'appareil à rectification ont déjà été décrits avec détails à la page 66, à propos de la rectification de l'esprit de bois.

Si maintenant nous comparons entre elles la rectification de l'esprit de bois et celle de l'acide acétique, nous trouvons qu'elles offrent naturellement des différences très notables; en effet, dans la rectification de l'esprit de bois, le produit de valeur et à haut degré apparaît au début de l'opération, tandis que c'est à la fin de celle-ci qu'il se montre lors de la rectification de l'acide acétique, et cela s'explique tout naturellement, si l'on songe aux constantes physiques d'un mélange d'esprit de bois et d'eau, et d'un mélange d'acide acétique et d'eau.

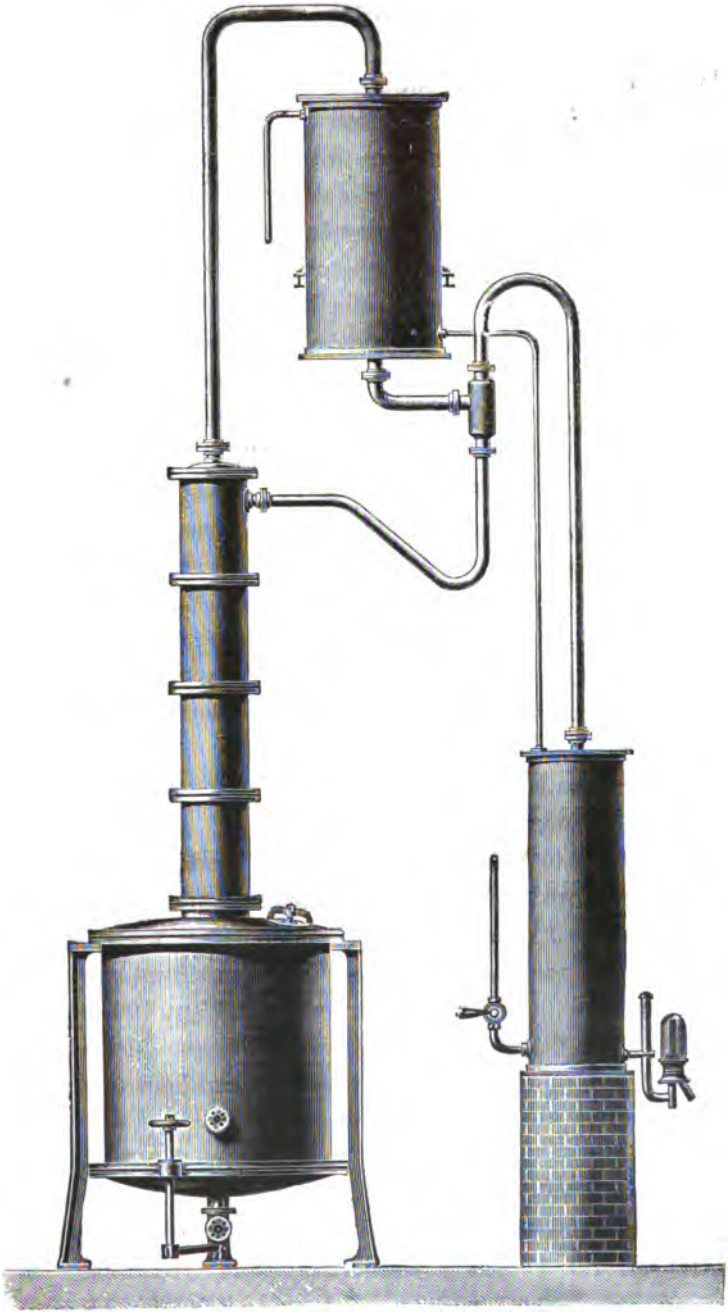


Fig. 43. — Appareil à colonne pour la rectification de l'acide acétique.

On règle l'afflux de l'eau au condensateur, suivant que l'on a l'intention d'obtenir de l'acétique cristallisable ou plus d'acide acétique à 80 p. 100. Plus le refroidissement est intense, plus on obtient d'acide faible au début, ce qui d'un autre côté enrichit le résidu en acide à haut degré. Si par un faible afflux d'eau on produit un faible reflux, on obtient au début de l'acide déjà relativement concentré, et l'opération donne en conséquence moins d'acide acétique critallisable. Toutefois, on cherche ordinairement à retirer de l'appareil une quantité d'acide cristallisable aussi grande que possible, et cela non seulement à cause du prix plus élevé de cet article, mais encore parce que l'acide est relativement plus fort, car tant qu'il y a de l'eau les produits qui accompagnent l'acide acétique — l'acide butyrique et l'acide propionique, les huiles de goudron, etc, — ont coutume de passer en partie avec l'acide acétique, et ce n'est que lorsque l'eau est éliminée, lorsque par conséquent l'acide coule avec un haut degré, qu'il se produit une séparation nette de ces produits d'avec l'acide acétique. C'est ce même phénomène qui se passe, par exemple, lors de la rectification de l'huile de fousel. Ici également, il n'est possible de décomposer l'huile de fousel en ses éléments par rectification que lorsque toute l'eau est éliminée.

Les indications suivantes peuvent servir comme exemple d'une pareille rectification :

Une charge de 45 bonbonnes, qui contenaient de l'acide acétique à environ 45-50 p. 100 en moyenne, donna comme distillatum environ 30 bonbonnes d'un acide faible, qui renfermait en moyenne à peu près 15 - 20 p. 100 d'acide acétique, et on obtient ensuite environ 13 bonbonnes d'un acide à 95 p. 100 environ.

Au début, on distille lentement, mais dès que l'acide cristallisable sort de l'appareil, on arrête l'eau au condensateur, et maintenant on peut achever la distillation en la conduisant rapidement.

Si l'on veut fabriquer plus d'acide chimiquement pur que d'acide pour les arts, on ne choisira pas le procédé à l'acide chlorhydrique, mais le procédé à l'acide sulfurique, dont nous allons bientôt nous occuper. Jusqu'à présent, le procédé à l'acide chlorhydrique a été appliqué de la façon que l'on vient de décrire. Quelques

fabriques travaillent avec des variantes ; par exemple, une colonne est adaptée sur l'appareil où a lieu la séparation de l'acide d'avec la solution de chlorure de calcium, afin de produire dès la première distillation une décomposition en acide faible et acide concentré. Mais ce mode de travail n'a pas été généralement adopté, parce qu'il n'offrait aucun avantage. Dans ces derniers temps un procédé continu, protégé par un brevet[1], est venu faire concurrence au procédé périodique.

Le *procédé continu* est appliqué de la manière suivante : On décompose comme il a été déjà dit précédemment le pyrolignite de chaux par l'acide chlorhydrique et la solution de chlorure de calcium contenant de l'acide acétique est ensuite envoyée sans interruption dans un appareil à distillation, qui est construit d'après un principe analogue à celui d'après lequel sont établies les colonnes à moût des fabriques d'alcool. L'appareil se compose d'une colonne, dans laquelle se trouvent un certain nombre de plateaux; le mélange acide réchauffé est amené sans interruption sur le plus haut de ces plateaux et s'écoule ensuite de plateau en plateau vers la partie inférieure de la colonne, en abandonnant pendant ce trajet son acide acétique transformé en vapeurs par des dispositifs de chauffage particuliers. Ces vapeurs se dégagent supérieurement, arrivent dans un réfrigérant et sont condensées par ce dernier, tandis que la solution de chlorure de calcium dépouillée d'acide acétique s'écoule par le bas de la colonne.

Cette méthode de travail continu offre naturellement sur le procédé périodique des avantages, qui se traduisent par des frais d'établissement peu élevés et une faible dépense de main-d'œuvre, de sorte qu'avec la première méthode, le produit revient à un prix moins élevé qu'avec la seconde, et ce ne serait pas cependant le seul avantage du procédé continu.

Le procédé de Bœssneck sera employé rationnellement dans les cas où il s'agira de produire à aussi bas prix que possible, avec des frais d'établissement peu élevés, de grandes quantités *d'acide acétique pour les arts*. L'acide obtenu par ce procédé offre également une concentration de 45 à 50 p. 100 environ et un degré de pureté

[1] Brevet allemand n° 118 608, Dr Boessneck.

satisfaisant. A l'aide des appareils à colonne, il peut être traité de la façon indiquée précédemment pour acide à haut degré ; ce sera à la pratique de juger si cette manière de procéder est rationnelle.

Procédé à l'acide sulfurique. — Le procédé à l'acide chlorhydrique a été exclusivement employé jusqu'en 1870, mais à partir de cette époque le procédé à l'acide sulfurique l'a remplacé presque généralement dans la plupart des fabriques de l'Allemagne et d'autres pays. Ce dernier procédé ne se distingue pas seulement du premier par l'emploi d'acide sulfurique à la place d'acide chlorhydrique, mais la méthode de travail et le résultat de celui-ci sont aussi tout à fait différents. Tandis que lors de la décomposition de l'acétate de chaux par l'acide chlorhydrique des agitateurs ne sont pas ordinairement nécessaires, puisque le produit reste liquide même après l'expulsion de l'acide acétique et que pour cette raison il laisse ce dernier se séparer aussi complètement que possible, des agitateurs très solidement construits sont indispensables pour la décomposition de l'acétate de chaux avec l'acide sulfurique, parce que le produit de la réaction forme, une fois la décomposition achevée, une masse solide, qui ne laisse l'acide acétique se dégager en quantités suffisantes qui si l'on a recours à un appareil agitateur. Une seconde différence consiste en ce que, lors de la décomposition par l'acide chlorhydrique, c'est à peine s'il se produit des réactions secondaires, parce que la décomposition, par suite de l'eau contenue dans l'acide chlorhydrique, a lieu en milieu dilué. Dans le procédé à l'acide sulfurique au contraire la décomposition est effectuée les deux produits étant sous la forme la plus concentrée.

Nous savons déjà que l'acétate de chaux contient de notables quantités de goudron et d'huile de goudron. La chaleur considérable dégagée par la réaction des deux corps l'un sur l'autre lors de la décomposition, laquelle est encore accrue par la chaleur rayonnante de la maçonnerie agissant sur la chaudière à décomposition, fait qu'une certaine quantité de ces impuretés de l'acétate de chaux donne lieu à la réduction d'acide sulfurique, de sorte qu'on voit toujours apparaître comme produit secondaire de l'acide sulfureux, abstraction faite de la formation d'autres combi-

naisons volatiles, qui passent en partie dans le distillatum. C'est pour cela que l'acide brut obtenu d'après le procédé à l'acide sulfurique, en se servant du chauffage direct, sera toujours plus impur que l'acide préparé par le procédé à l'acide chlorhydrique, mais il offre l'avantage d'une concentration beaucoup plus grande.

Si nous admettons qu'il y ait dans le pyrolignite de chaux, 10 p. 100 d'eau et 82 p. 100 d'acétate de calcium et dans l'acide sulfurique usuel du commerce environ 7 p. 100 d'eau, et si en outre nous comptons que, pour la décomposition de 100 kilogrammes d'acétate de chaux, il faut au moins 60 kilogrammes d'acide sulfurique à 66° B., puis si nous prenons un rendement brut de 58 kilogrammes d'acide acétique par 100 kilogrammes d'acétate de chaux, on devrait en ajoutant l'eau fournie par l'acétate de chaux et l'acide sulfurique, et distillée en même temps, obtenir en totalité, de 100 kilogrammes d'acétate de chaux, 72 kilogrammes d'acide acétique brut, dont la teneur en acide pur sera par conséquent égale à :

$$\frac{58 \times 100}{72} = 80 \text{ p. } 100.$$

C'est la concentration la plus haute qui puisse être atteinte, si l'on traite, par de l'acide sulfurique à 66° B., de l'acétate de chaux avec 10 p. 100 d'eau non préalablement desséché.

Si l'on travaille d'après le procédé ordinaire à l'acide sulfurique, c'est-à-dire sans emploi du vide et à feu direct, on n'atteindra pas cette concentration. Cela tient à ce que par l'action de la température élevée dès le début à un haut degré par le feu direct et encore accrue par la chaleur rayonnante de la maçonnerie agissant sur la chaudière à décomposition, il est déjà reduit une partie de l'acide sulfurique par le goudron contenu dans l'acétate et qui est ainsi soustraite à la réaction. C'est pour cela qu'on est obligé, lorsqu'on a recours à ce procédé, d'employer un excès d'acide sulfurique, soit comme on le fait ordinairement 70 kilogrammes d'acide sulfurique pour 100 kilogrammes d'acétate de chaux, afin d'être sûr qu'à la fin de l'opération et à la haute température qui existe alors il ne se formera pas d'acétone aux dépens de l'acétate de chaux resté indécomposé. La quantité d'eau qui passe dans le distillatum est par conséquent augmentée non seule-

ment par l'acide sulfurique employé en plus, mais aussi par l'eau qui se forme dans les réactions qui amènent la réduction d'une partie de l'acide sulfurique, et par suite de cela on n'arrive tout au plus qu'à une concentration de 75 p. 100 pour l'acide brut.

Avantages et inconvénients du procédé. — Si maintenant, avant d'entrer dans les détails du procédé à l'acide sulfurique, nous comparons les avantages et les inconvénients des deux procédés, nous voyons que dans le procédé à l'acide chlorhydrique les agitateurs sont inutiles, ce qui procure une économie de combustible, qu'en outre on peut opérer sur des charges de grandeur quelconque et que la consommation d'acide est presque théorique ; le travail avec ce procédé devient, d'après cela, des plus rationnels, surtout en employant le procédé continu. Le procédé à l'acide sulfurique exige au contraire une dépense de force assez grande pour actionner les agitateurs et en outre la grandeur des charges est assez restreinte, de sorte qu'en général l'installation de ce procédé revient à un prix plus élevé.

En outre, il n'est pas possible de se contenter de la quantité d'acide théorique, il faut toujours employer un excès, quoique faible, d'acide sulfurique. Les frais de fabrication pour la production de l'acide brut seront donc plus élevés avec le procédé à l'acide sulfurique. Mais tous ces désavantages sont largement compensés par l'importance plus grande des rendements en acétique fournis par le procédé à l'acide sulfurique.

En outre, bien que le procédé à l'acide chlorhydrique, lors de la production d'acide brut, soit en apparence plus avantageux relativement aux frais de fabrication, ces conditions changent immédiatement, si nous considérons le traitement ultérieur des acides bruts obtenus par les deux procédés. Nous avons vu que le procédé à l'acide chlorhydrique ne fournit qu'un acide à 45-50 p. 100 au plus. Tandis qu'avec le procédé à l'acide sulfurique, on obtient sans difficultés, en opérant dans certaines conditions qui seront indiquées ultérieurement, un acide brut à 80 p. 100. Le marché actuel de l'acide acétique n'estime qu'à un prix extrêmement bas l'acide à un faible degré, tandis que pour l'acide cristallisable ou un acide pur à 80 p. 100 les prix sont relativement

beaucoup meilleurs, et il est certain que les bénéfices des fabriques d'acide acétique dépendent dans la plupart des cas de l'importance du rendement en acide pur. Si on rectifie l'acide brut provenant du procédé à l'acide chlorhydrique, on obtiendra comme on l'a déjà dit précédemment, une quantité considérable l'acide acétique à bas degré, difficilement utilisable et peu estimé. Si au contraire on soumet à cette opération dans le même appareil un acide à 80 p. 100, il n'en résulte qu'une quantité relativement faible d'acide industriel, tandis que la majeure partie est obtenue sous forme d'acide acétique à haut degré ou d'acide cristallisable.

Les considérations qui précèdent montrent que le procédé à l'acide chlorhydrique ne peut être employé rationnellement que lorsqu'il s'agit de produire uniquement de l'acide pour les arts, ou lorsqu'on est à même de se procurer à bon compte de l'acide chlorhydrique, de sorte que pour la préparation d'acide cristallisable ou de vinaigre de table, on devra toujours donner la préférence au procédé à l'acide sulfurique. Le procédé à l'acide chlorhydrique a encore un autre inconvénient, qui n'est pas sans importance, celui de laisser comme résidu des quantités assez considérables de solutions de chlorure de calcium. L'utilisation de ces dernières — par conséquent telles qu'elles sont évacuées de l'appareil distillatoire — ne sera possible que dans des cas particuliers exceptionnels (liquide de réfrigération pour machines à glace, etc.), et alors seulement en petites quantités. L'industrie textile ne peut pas utiliser ces solutions impures, et leur évaporation, suivie de la calcination du résidu, ne serait pas non plus rémunératice, parce que du chlorure du calcium beaucoup plus pur est fourni à bas prix par d'autres branches d'industrie.

Si donc on n'obtient pas l'autorisation d'envoyer ces liquides dans un cours d'eau, ou si on ne peut pas les utiliser pour la préparation d'autres produits, comme par exemple le chlorure de baryum, ils constituent dans ces conditions un produit secondaire incommode et grevant dans une notable proportion le procédé à l'acide chlorhydrique.

Le procédé à l'acide sulfurique offre aussi plusieurs variantes. L'ancien mode de travail, qui aujourd'hui est encore employé dans

presque toutes les fabriques d'acide acétique consiste à décomposer l'acétate de chaux dans des chaudières en fonte munies d'un agitateur et dans lesquelles arrive l'acide sulfurique par un ajutage particulier, les appareils étant chauffés à feu direct (voy. les figures 44 et 45). Cette manière de procéder, occasionne, comme on l'a déjà dit précédemment, une consommation d'acide sulfurique un peu plus grande que cela ne devait être, et en

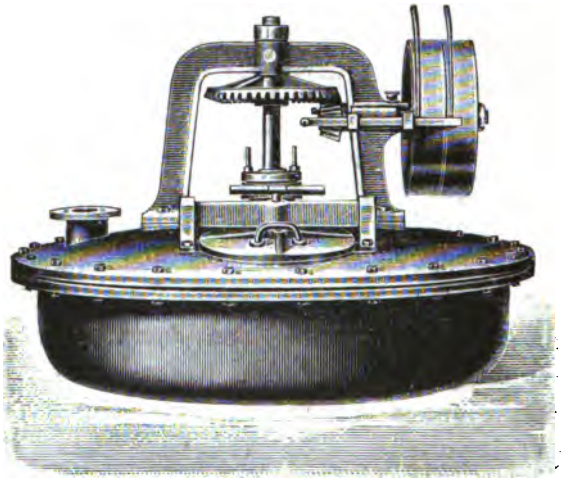


Fig. 44. — Chaudière en fonte avec agitateur pour la décomposition de l'acétate de chaux par l'acide sulfurique concentré.

outre, par suite du chauffage à feu direct, la quantité de matière traitée en une seule fois doit rester dans certaines limites.

Procédé de K. von der Linde. — K. v. d. Linde[1] cherche à faire disparaître les inconvénients du procédé en question en effectuant l'opération tout entière dans le vide aussi absolu que possible. Il est possible de cette façon d'expulser l'acide acétique de la masse épaisse du sulfate de calcium à des températures qui permettent l'emploi de vapeur en tension pour le chauffage des appareils. Le maintien de basses températures pendant la distillation et la possibilité de modérer, en supprimant l'afflux de la vapeur, la température initiale élevée résultant de la chaleur produite par les réactions permettant d'éviter à peu près complètement la

[1] Brevet allemand n° 92 418.

décompositon secondaire de l'acide sulfurique, de sorte que l'on peut travailler avec de plus faibles quantités d'acide sulfurique, se rapprochant de la théorie. Ces appareils permettent ainsi, grâce au chauffage au moyen de la vapeur, d'opérer sur de très grandes charges, qui égalent presque celles du procédé à l'acide chlorhydrique.

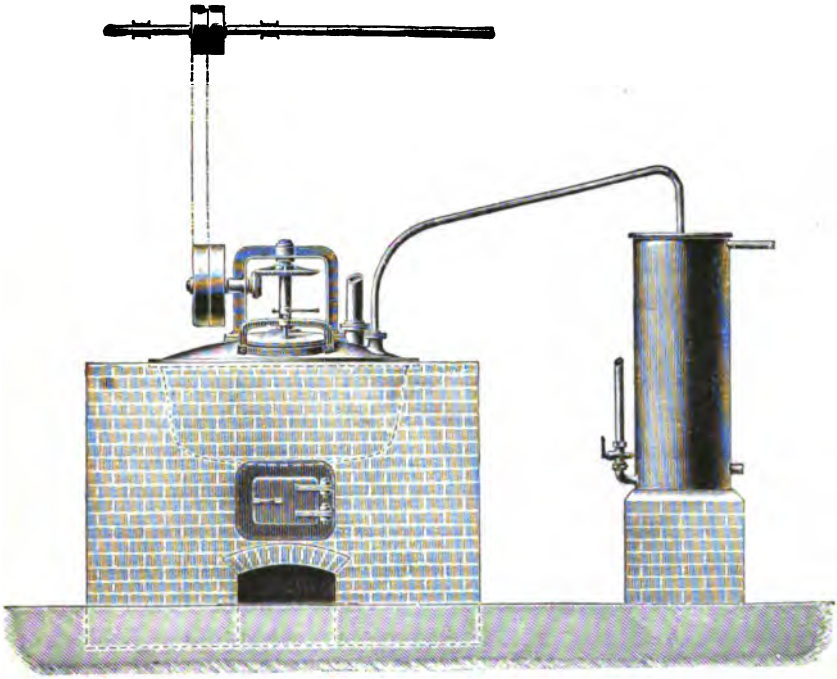


Fig. 45. — Chaudière en fonte avec agitateur établi dans un fourneau et communiquant avec un réfrigérant.

Procédé de E. A. Behrens. — Tandis que Linde a recours au vide pour faire disparaître les inconvénients inhérents au procédé à l'acide sulfurique, Behrens propose un procédé particulier tout différent pour atteindre le même but, en supprimant les frais que nécessite la production du vide. Le procédé de Behrens, également protégé par un brevet[1], consiste à dissoudre l'acétate de chaux dans l'acide acétique et à n'effectuer la décomposition par l'acide sulfurique qu'une fois la dissolution achevée. Grâce à cette dilu-

[1] Brevet allemand n° 121 199.

tion de la masse en réaction, on parvient à décomposer l'acétate de chaux avec la quantité théorique d'acide sulfurique, sans qu'il puisse se produire aucune réaction secondaire. Du produit de la réaction, consistant en un mélange d'acide acétique et de sulfate de calcium, dont l'hydratation est évitée à l'aide de précautions particulières, on sépare ensuite l'acide acétique d'après une méthode spéciale.

Indépendamment de ces trois principaux procédés de préparation de l'acide acétique par décomposition de l'acétate de chaux au moyen de l'acide sulfurique, il y en a encore un grand nombre d'autres, la plupart brevetés, mais qui, à ma connaissance, n'ont nulle part été l'objet d'une application industrielle. Les trois procédés mentionnés plus haut se sont au contraire introduits dans la pratique et bien que la plupart des fabriques travaillent d'après l'ancien procédé à l'acide sulfurique, il en est cependant un certain nombre, en Allemagne et dans d'autres pays, qui emploient aussi bien le procédé de Linde que celui de Behrens.

On ne peut pas naturellement, sans avoir appliqué ces trois procédés, décider quel est celui qui est le plus convenable, mais on a reconnu que les usines de moyenne importance doivent donner la préférence à l'ancien procédé par l'acide sulfurique, tandis que dans les grandes usines les procédés brevetés mentionnés plus haut, spécialement le procédé de Linde fournissant un très bon travail, offrent d'importants avantages pour l'obtention de l'acide brut.

Exploitation et disposition d'une fabrique d'acide acétique. — Occupons-nous maintenant de la disposition et du travail d'une fabrique appliquant le procédé à l'acide sulfurique. Une fabrique d'acide acétique comprend les différents ateliers et dispositifs suivants :

1. Atelier de fabrication de l'acide brut.
2. Atelier de rectification de l'acide brut.
3. Le monte-jus pour l'acide sulfurique.
4. Le monte-jus pour l'acide acétique.
5. Les bacs pour les mélanges et les réservoirs pour la conservation de l'acide brut et de l'acide pur.

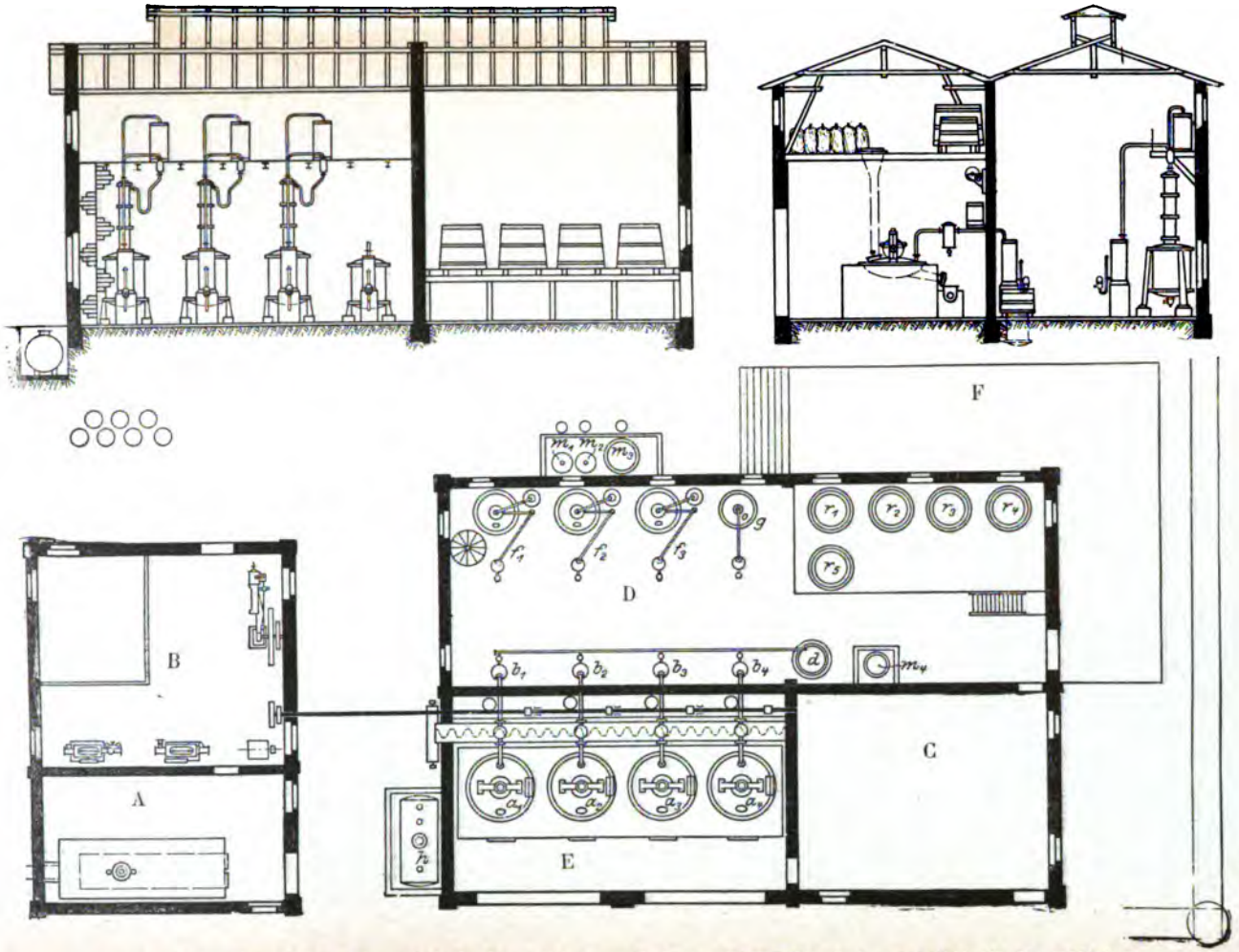


Fig. 46, 47 et 48. — Disposition générale d'une fabrique d'acide acétique d'après le procédé à l'acide sulfurique.
(Fig. 46.) Coupe longitudinale de l'atelier de rectification et du local contenant les réservoirs pour les produits. — (Fig. 47). Coupe transversale des ateliers de préparation et de rectification de l'acide brut. — (Fig. 48). Plan de l'usine.

Ces ateliers et dispositifs, ainsi que le bâtiment contenant les chaudières et les machines à vapeur sont représentés en coupes verticales et en plan par les figures 46, 47 et 48.

Dans ces figures a_1 a_2 a_3 et a_4 sont les appareils pour la préparation de l'acide brut et b_1, b_2, b_3, b_4 sont leurs réfrigérants; m_1, m_2 et m_3 sont les monte-jus pour l'acide acétique ; d est le réservoir pour l'acide brut; f_1, f_2 et f_3 sont les appareils de rectification ; g est l'appareil pour l'acide fin; h est le monte-jus pour l'acide sulfurique ; r_1, r_2, r_3, r_4 et r_5 sont les réservoirs pour les produits demi-finis et finis. A et B sont les bâtiments des chaudières et des machines à vapeur; C est le magasin à acétate de chaux, D l'atelier de rectification, E le dépôt de l'acide brut et F une rampe.

On se sert pour la décomposion de l'acétate de chaux d'appareils en fonte avec agitateurs semblables à celui qui est représenté par la figure 44 (p. 174). Ces appareils sont établis dans un four et les différents fours sont réunis dans un même massif.

Pour ce qui concerne leur grandeur, on ne va guère au delà d'une capacité de charge de 500 kilogrammes d'acide acétique. Avec cette grandeur, les appareils ont déjà un diamètre respectable, et avec une capacité encore plus grande il serait difficile d'obtenir un chauffage uniforme par feu direct. Sur le couvercle de l'appareil, dont l'agitateur est actionné au moyen d'une courroie sans fin, d'une poulie et d'un engrenage conique, se trouve un trou d'homme, par lequel est chargé l'acétate de chaux.

Pour suffire à une production de 5 000 kilogrammes par jour, il faut à peu près trois appareils à acide brut semblables. Au-dessus de l'atelier contenant ces appareils, se trouve le magasin destiné à recevoir le pyrolignite de chaux en attendant son emploi. Ce produit se rencontre dans le commerce en sacs contenant environ 60 à 70 kilogrammes, lesquels sont montés à l'aide d'un monte-sacs dans le magasin dont il vient d'être question, et y sont mis en dépôt. Au-dessus de chaque appareil, il y a dans le plancher de ce magasin une ouverture dans laquelle peut être placée une trémie en bois pour le chargement des chaudières à décomposition. Lors de la mise en marche de l'appareil, celui-ci est d'abord chauffé, jusqu'à ce que le couvercle puisse encore être touché avec la main. On place ensuite la trémie de chargement et, l'agitateur étant mis en

rotation, on laisse tomber dans la chaudière le pyrolignite de chaux. Le chargement achevé, on ferme le trou d'homme et on commence à faire couler l'acide sulfurique. Celui-ci se trouve dans un vase garni de plomb, placé au-dessus de l'appareil à décomposition et communiquant avec ce dernier au moyen d'un tube en plomb. Ces vases mesureurs doivent être préalablement remplis avec la quantité d'acide sulfurique nécessaire, au moyen d'un réservoir établi à un niveau supérieur. L'afflux de l'acide sulfurique ne doit pas être trop vif, parce que autrement il se forme dans la masse des pelotons, qui fréquemment amènent l'arrêt de l'agitateur. Très peu de temps après que l'acide a commencé à couler, le tube abducteur partant du couvercle de l'appareil et conduisant au réfrigérant devient chaud, ce qui indique le commencement de la distillation de l'acide acétique. Dans cette période, on n'entretient qu'un feu très peu intense, parce que la chaleur de la réaction, avec celle qui est accumulée dans la maçonnerie, suffit complètement pour l'expulsion de l'acide acétique.

Entre le réfrigérant et l'appareil à décomposition se trouvent des dispositifs (voy. les figures 47 et 48) qui s'opposent au passage d'acétate de chaux pulvérulent dans le réfrigérant. Ces appareils, nommés collecteurs de poussière, doivent être facilement accessibles, afin qu'après chaque opération on puisse en éliminer la poussière d'acétate de chaux qui s'y est rassemblée. Le tuyau conduisant au réfrigérant et le réfrigérant lui-même sont faits d'un tube en cuivre suffisamment épais, et l'on donne au réfrigérant presque exclusivement la forme d'un serpentin.

A l'extrémité du tube réfrigérant est adaptée une pièce en forme de T, avec un tube-siphon. L'acide acétique condensé par le réfrigérant s'écoule par le tube-siphon et est dirigé dans un réservoir collecteur. Les produits gazéiformes formés pendant l'opération, lesquels se composent essentiellement d'acide sulfureux, sont amenés par la pièce en T dans une conduite commune à tous les appareils et qui est en communication avec la cheminée. Grâce à ce dispositif, le dégagement d'acide sulfureux dans l'atelier pendant l'opération est complètement empêché. Les tubes-siphons par lesquels l'acide s'écoule du réfrigérant, font passer ce liquide,

d'une éprouvette (voy. la figure 7, p. 62), dans une conduite collectrice commune. On peut ainsi observer l'écoulement de l'acide brut de chaque réfrigérant et se rendre compte de la marche de l'opération.

Lorsque tout l'acide sulfurique s'est écoulé, le dégagement de l'acide acétique se ralentit considérablement, et il faut alors faire en sorte, en chauffant plus fortement, que l'écoulement de l'acide acétique ne subisse aucune interruption.

A mesure que se prolonge l'opération, l'écoulement de l'acide va toujours s'affaiblissant et finalement il ne s'échappe plus que goutte à goutte, ce qui indique la fin de l'opération. Maintenant, on couvre le feu avec de la cendre, afin de pouvoir le ranimer aussitôt après l'introduction d'une nouvelle charge dans la chaudière et l'on commence ensuite à retirer de celle-ci le résidu de la distillation.

Par 100 kilogrammes d'acétate de chaux, on a coutume d'obtenir environ 80 kilogrammes d'acide brut, qui contiennent 72-75 p. 100 d'acide acétique et quelques unités p. 100 d'acide sulfureux. Après la distillation de l'acide, lorsque par conséquent les tubes de dégagement commencent à se refroidir, on doit extraire de l'appareil le résidu, qui se compose principalement de sulfate, de sulfite et de sulfure de calcium. Cette opération peut être effectuée des deux façons suivantes :

1. On peut enlever le résidu directement à l'aide de pelles par le trou d'homme préalablement ouvert;

2. On peut l'éliminer par une tubulure adaptée au fond de l'appareil.

La dernière manière de procéder, qui évite tout travail manuel, est la plus rationnelle, bien que cependant elle donne souvent lieu à des perturbations, par suite de l'obstruction de la tubulure qui doit donner issue au résidu, et l'on se voit alors obligé d'avoir recours à la vidange par le trou d'homme par travail manuel et à l'aide de pelles. Il est, malgré cela, toujours convenable de munir l'appareil d'une pareille tubulure, parce que dans la grande majorité des cas son fonctionnement rapide ne laisse rien à désirer et la vidange du résidu, extrêmement désagréable lorsqu'elle est effectuée par travail manuel, se fait alors beaucoup plus commo-

dément. Le bon fonctionnement de ce dispositif dépend naturellement de l'expérience pratique et, s'il est établi dans des conditions convenables, les inconvénients signalés plus haut peuvent très bien être évités.

Le résidu est pour les fabriques d'acide acétique une matière sans valeur, et il doit exister des dispositifs pour le mettre en dépôt jusqu'à ce qu'il soit transporté en dehors de la fabrique. Comme après la distillation cette masse est encore assez chaude et que l'acide acétique ne peut jamais en être expulsé quantitativement, elle a une odeur pénétrante, et à cause de cela il est convenable, si l'on a à s'occuper du voisinage, de la laisser refroidir dans des espaces clos.

Que la vidange soit faite par le trou d'homme ou par une tubulure spéciale, on établira près des appareils un dispositif de transport mécanique, afin de pouvoir enlever rapidement le résidu de l'atelier sans avoir recours au travail manuel. On se sert comme dispositif de ce genre d'une simple vis d'Archimède, placée dans une gouttière en fonte (voy. la figure 48). Afin d'empêcher que les ouvriers ne soient incommodés par l'odeur, on a coutume de munir cette gouttière d'une couverture, en disposant celle-ci de façon qu'on puisse facilement l'enlever à tout instant, afin de remédier aux obstructions ou autres accidents qui peuvent se produire dans l'appareil. Ce dernier débouche directement sur un plancher, sur lequel le résidu se refroidit pour être ensuite enlevé, ou bien celui-ci tombe dans des wagonnets en fer, dans lesquels il est conduit où il doit être déposé, avant d'être transporté ailleurs.

Jusqu'à présent, on n'a pas encore trouvé pour ce résidu un emploi avantageux; on s'en sert généralement comme engrais.

Revenons maintenant à l'acide brut fourni par l'opération dont il vient d'être question. Cet acide constitue un liquide dont la couleur varie du brun clair au brun foncé, dans lequel il y a toujours en suspension des restes de résidu, qui y ont été entraînés mécaniquement. Indépendamment de 72-75 p. 100 d'acide acétique, l'acide contient aussi quelques unités p. 100 d'acide sulfureux, ce dont il faut tenir compte lors du traitement ultérieur. De la conduite commune, l'acide acétique brut arrive dans un réser-

voir en bois, et de celui-ci il est évacué par charges dans un monte-jus en cuivre, et l'acide est envoyé alternativement dans deux bacs, qui sont établis à une certaine hauteur au-dessus des chaudières des appareils à rectification. On laisse reposer le liquide dans ces bacs pendant un jour, afin qu'il acquière une limpidité parfaite.

Si les dispositifs de transport pour l'acide sulfurique (voy. la figure 48) sont rarement identiques dans les différentes fabriques, on constate du moins que des pompes ne sont jamais employées dans ce but, mais que cet acide est refoulé au moyen d'air comprimé ou qu'il est aspiré dans un vase clos, où la pression de l'air a été abaissée. Si la fabrique est reliée par une voie de fer à la station voisine, l'acide sulfurique y est toujours amené dans des wagons-citernes. Pour le traitement journalier de 5 000 kilogrammes d'acétate de chaux, il faut environ 2 500 kilogrammes d'acide sulfurique. On devrait donc faire venir un wagon tous les trois jours. Les wagons sont ordinairement vidés dans des réservoirs en fer, établis à un niveau plus bas que la voie sur laquelle ils arrivent. Ces réservoirs sont clos et servent en même temps de monte-jus. On peut aussi, au moyen d'air comprimé, refouler l'acide sulfurique des wagons dans un réservoir établi à une certaine hauteur, et qui, dans ce cas, peut être construit en bois revêtu de plomb. Mais on n'emploie guère ce mode de transport, parce qu'un réservoir aussi grand, placé à une hauteur plus ou moins grande charge beaucoup les bâtiments et peut, s'il venait à perdre son étanchéité, être la cause de beaucoup d'ennuis. C'est pour cela qu'on évite d'accumuler de trop grandes quantités d'acide sulfurique à l'intérieur de la fabrique, et qu'on vide le wagon, comme on l'a dit plus haut, dans un réservoir solidement construit, placé à un niveau inférieur à la voie de fer, et de ce réservoir l'acide est refoulé dans un bac plus petit, établi à un niveau supérieur et contenant la provision de la journée. Ce bac est à son tour en communication, au moyen d'un tuyau en plomb, avec les vases mesureurs placés au-dessus des appareils à décomposition.

Le choix de l'armature de pareils dispositifs de transport présente toujours des difficultés. Des robinets ordinaires en plomb avec clé ne conviennent pas dans ce cas parce qu'ils se déforment

continuellement et qu'on ne peut jamais les avoir parfaitement étanches. Les robinets ou soupapes en plomb à membrane sont déjà meilleurs, mais ils sont fréquemment la cause de perturbations, parce que la plaque de la membrane est rongée par l'acide. Les robinets en terre seraient les plus convenables, mais même avec de petites ouvertures ils ont déjà de très grandes dimensions, de sorte qu'il est difficile de les adapter à des conduites en plomb de diamètre beaucoup plus petit. Ce sont encore les armatures en

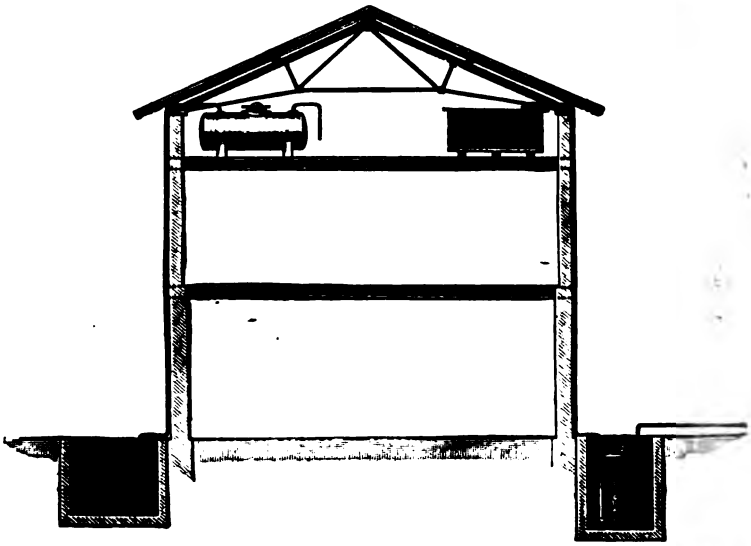


Fig. 49. — Représentation schématique du transport de l'acide sulfurique par compression ou par raréfaction de l'air.

plomb à membrane, mentionnées plus haut, qui se sont montrées les plus convenables. Il est inutile de faire remarquer que tous les points de réunion doivent être soudés avec le plus grand soin et avec une soudure parfaitement homogène.

L'autre mode de transport de l'acide sulfurique, signalé précédemment, dans lequel ce dernier est aspiré dans un vase où l'on a fait préalablement le vide, pourra être employé avantageusement dans les usines qui travaillent d'après le procédé de Linde (voy. p. 174), qui, par conséquent, sont pourvues d'une installation pour la production du vide. Toutefois, il ne faut pas oublier qu'à l'aide de ces dispositifs l'acide sulfurique ne peut pas être élevé

à plus de 5 mètres de hauteur, que, par conséquent, le réservoir destiné à recevoir l'acide doit être placé tout au plus à 5 mètres au-dessus de celui d'où il doit être aspiré. Cette distance sera d'ailleurs suffisante pour que l'on puisse encore placer entre le premier réservoir et les appareils à décomposition les vases mesureurs en plomb. Pour les petites fabriques d'acide acétique, ce procédé est dans tous les cas le plus commode, si l'on établit au-dessus de l'atelier renfermant les appareils à décomposition un réservoir clos en terre ou en fer, et si l'on y fait le vide à l'aide d'une soufflerie à jet de vapeur. Cet appareil, très peu coûteux, permet de produire un vide de 650 millimètres, et on peut alors, au moyen d'un tuyau d'aspiration, aspirer l'acide directement des bonbonnes ou des tonneaux d'expédition.

Ces deux modes de transport sont représentés par la figure schématique ci-dessus (fig. 49). Les toutes petites fabriques se contentent aussi d'élever les bonbonnes à une hauteur convenable à l'aide d'un monte-charge et de les vider directement dans les vases mesureurs. Cette opération est naturellement assez longue et dangereuse.

Comme nous l'avons vu précédemment, l'acide brut s'écoulant des réfrigérants est dirigé dans une conduite collectrice commune, qui l'amène directement dans un monte-jus, par lequel il est refoulé dans des réservoirs placés à un niveau supérieur; ou bien on établit, au-dessous de la conduite, des réservoirs, à l'aide desquels sont remplis par aspiration les appareils à rectifier, dans lesquels l'air a été préalablement raréfié.

On établit donc des réservoirs inférieurs et on y fait écouler alternativement l'acide brut, ou bien on ne se sert que d'un petit réservoir intermédiaire, à l'aide duquel on remplit un monte-jus périodiquement, et ensuite on refoule l'acide brut dans deux réservoirs placés plus haut. Le bois en dimensions suffisantes est la meilleure matière pour la construction de ces réservoirs.

Appareil de rectification. — Le traitement de l'acide consiste en une ou deux rectifications. Celles-ci sont effectuées dans des appareils à colonne, qui sont analogues en principe aux appareils à colonne employés pour l'alcool, mais qui sont construits tout

spécialement en vue de l'usage auquel ils sont destinés. Comme le montre la figure 43 (p. 167), un semblable appareil se compose d'une chaudière, d'une colonne, d'un condensateur et d'un réfrigérant. La pratique a montré que la rectification ne peut donner de bons résultats qu'avec des chaudières de grande capacité, de 3 000 à 5 000 litres. Comme condensateur et comme réfrigérant, on emploie des serpentins de construction particulière. Il est évident qu'avec un corps exerçant une action dissolvante très énergique sur les métaux, comme c'est le cas pour l'acide acétique, la question de la matière qui doit servir pour la construction de ces dispositifs offre une très grande importance, et les appareils à rectifier l'acide acétique sont pour ainsi dire les seuls qui aient été, sous ce rapport, l'objet d'essais aussi nombreux. Comme on le sait, le cuivre est un des métaux qui, à l'abri du contact de l'air, résiste assez bien aux acides organiques, et c'est pour cela, évidemment, que l'on a recours à ce métal pour la construction des appareils à rectifier l'acide acétique. Mais si l'on considère que ces appareils doivent avoir une assez grande épaisseur de parois, et si en outre l'on songe à la longueur et à la diversité des soudures qu'ils nécessitent, il est facile de comprendre qu'ils ne peuvent donner des résultats satisfaisants que s'ils sont construits avec une extrême habileté. Mais la solidité et la résistance des appareils rectificateurs en cuivre dépendent non seulement de l'habileté du constructeur, mais encore et surtout des dispositifs mécaniques dont ce dernier est pourvu. Si toutes ces conditions sont réunies, c'est-à-dire si l'on a affaire à un constructeur habile et exercé, et dont l'atelier est muni de dispositifs modernes, il n'y a aucune difficulté pour établir en cuivre des appareils à acide acétique très solides et tout à fait satisfaisants sous tous les rapports.

La chaudière est chauffée au moyen de vapeur en tension ; une pression de 5 atmosphères est déjà suffisante. Autrefois, lorsqu'on se servait encore de petits appareils, la vapeur était généralement introduite dans un double fond, et maintenant encore on rencontre même assez fréquemment ce dispositif suranné. Ce mode de chauffage est très peu sûr, parce que le fond intérieur ne manque jamais d'être aminci peu à peu par l'action corrosive de

l'acide. Comme l'appareil a été construit primitivement pour une pression déterminée, il peut arriver qu'un jour, par suite de l'affaiblissement continu du fond intérieur par la corrosion de l'acide, ce fond n'offre plus une résistance suffisante et soit arraché et refoulé par la poussée de la vapeur. C'est ainsi que sont brisés les plateaux perforés en porcelaine de la colonne des appareils à rectification, et il peut aussi naturellement se produire différents accidents. C'est pour cela que l'on a été conduit à se servir, pour le chauffage de ces appareils, presque exclusivement de serpentins qui sont faits avec des tuyaux étirés, dont les différentes longueurs sont reliées entre elles au moyen de dispositifs particuliers.

Pour la vidange de la chaudière, on ne se sert pas de robinets, ni de soupapes, parce qu'ils sont détruits au bout de très peu de temps et deviennent inserviables. Une fermeture à cône s'est dans ce cas montrée la meilleure. A l'exception de ce dispositif et de ceux qui sont nécessaires pour l'entrée et la sortie de la vapeur, on évite d'adapter sur la chaudière toute autre armature inutile, qui ne pourrait que donner lieu à des fuites. Il est aussi nécessaire que le fond inférieur puisse être enlevé sans démontage des autres parties de l'appareil, afin que, s'il vient à se produire une fuite dans le serpentin, on puisse retirer celui-ci sans difficulté et effectuer facilement la réparation nécessaire.

Le couvercle de la chaudière n'est muni que d'un trou d'homme et, dans le milieu, de l'ajutage pour la colonne. Celle-ci est composée de tronçons annulaires en cuivre soudés à la soudure dure et dont l'intérieur est armé de plateaux perforés en porcelaine, qui reposent sur des supports en cuivre particuliers. Ces derniers sont des cylindres ouverts de chaque côté, qui sont placés concentriquement à l'enveloppe de la colonne. Le support le plus bas repose sur un anneau en cuivre, et c'est sur ce support que s'appuie le premier plateau en porcelaine. Vient ensuite un deuxième anneau en cuivre, et ainsi de suite, jusqu'à ce que la colonne soit armée du nombre nécessaire de plateaux.

Pour protéger la colonne contre l'action corrosive de l'acide, on remplit l'espace existant entre la paroi de la colonne et les supports des plateaux avec de l'amiante, et l'on donne ainsi à la colonne une résistance de très longue durée. Au lieu de supports

en cuivre et de plateaux en porcelaine, on peut aussi employer des supports et des plateaux en terre; ceux-ci ne reviennent pas cependant à un prix beaucoup moins élevé que les plateaux en porcelaine, et ils ont l'inconvénient d'être faits moins régulièrement que ces derniers, ce qui, lors de la rectification, donne facilement lieu à des perturbations. La figure schématique 12 (p. 66) donne l'image de la disposition intérieure d'une pareille colonne.

La colonne est en communication avec le condensateur, qui se compose d'un serpentin en tubes de cuivre étirés et dont les dimensions ont une grande influence sur la marche de la rectification.

Le réfrigérant consiste également en un serpentin fait de tubes de cuivre étirés, seulement les dimensions sont plus petites.

Comme, naturellement, le prix d'un semblable appareil est assez élevé, à cause de la grande épaisseur de ses parois, de la bonne qualité de cuivre qu'il faut employer et de sa construction assez difficile, on a fréquemment essayé de remplacer le cuivre, dans la construction des appareils à rectifier l'acide acétique, par d'autres matières. Ce fut d'abord l'industrie céramique qui fit des tentatives dans ce sens, et fabriqua des colonnes entièrement en argile, auxquelles elle adjoignit des serpentins condensateurs et réfrigérants également en terre. Les chaudières de ces appareils furent construites en fonte et l'intérieur de celles-ci fut revêtu d'une maçonnerie en briques résistant aux acides. C'est à peine si, abstraction faite de la fragilité et du peu de sécurité dans le travail qui en résulte, il y a quelques objections à faire à l'emploi de ces chaudières, comme aussi des condensateurs et des réfrigérants en terre. Mais les colonnes faites entièrement en argile n'ont pas été favorablement accueillies dans la pratique, parce qu'il est tout à fait impossible d'établir cette partie de l'appareil avec des joints hermétiques. Cet inconvénient fut parfaitement reconnu par les constructeurs eux-mêmes, et lorsqu'on eut encore essayé d'en augmenter la résistance par une enveloppe en tissu métallique, on a aussi abandonné cette amélioration, et aujourd'hui on n'emploie l'argile presque exclusivement que comme garniture intérieure des colonnes, et, ainsi qu'on l'a dit plus haut, rien ne s'oppose à

ce qu'il en soit ainsi. Les supports et les plateaux en terre se sont montrés tout à fait convenables, du moins pour cet usage. Comme la grandeur que l'on peut donner aux serpentins en terre est limitée et que même les formes les plus grandes, à cause de la très mauvaise conductibilité calorifique de l'argile, ne peuvent produire qu'une faible action réfrigérante avec une très grande consommation d'eau, ces serpentins ne peuvent, avec les grands appareils à rectification, maintenant généralement usités, remplacer les condensateurs ou les réfrigérants en cuivre, même en plaçant plusieurs serpentins les uns derrière les autres, ce qui rend l'appareil très incommode et complique beaucoup le travail. Ces serpentins se sont au contraire montrés convenables pour les appareils dits à acide fin, desquels il sera bientôt question.

La chaudière en fonte garnie intérieurement de plaques d'argile, proposée pour remplacer la chaudière en cuivre, semble avoir beaucoup pour elle; elle a cependant aussi de nombreux inconvénients, parmi lesquels le plus important est la difficulté assez grande de maintenir étanches les joints entre les plaques. En outre, ces revêtements, formés de corps poreux, ont la propriété d'absorber et de retenir opiniâtrement les éléments empyreumatiques que renferme toujours l'acide acétique. Ces éléments s'accumulent avec le temps dans le revêtement de la chaudière et viennent souiller les opérations subséquentes; je connais une fabrique qui, pour cette raison, a abandonné la forme de chaudière en question, et est revenue aux chaudières en cuivre, parce qu'on obtient avec ces dernières un acide beaucoup plus pur.

Si maintenant on compare le prix d'un semblable appareil avec celui d'un appareil en cuivre, on trouve que les différences ne sont que relativement faibles. Mais les appareils en cuivre offrent le grand avantage de pouvoir être facilement, rapidement et partout réparés, et, même si au bout de longues années une partie s'est usée, le cuivre conserve toujours sa valeur, tandis qu'un appareil en fer rongé en un point quelconque représente un objet absolument sans valeur.

Comme nous l'avons déjà dit précédemment, le cuivre est très résistant aux acides organiques à l'abri du contact de l'air. Dans l'industrie de l'acide acétique, ce principe ne doit pas être oublié

et il faut éviter, lors du refroidissement, que l'air pénètre dans les appareils à rectification chauds, remplis de vapeurs d'acide acétique. Cela arrive toujours lorsqu'un appareil vient d'être vidé, et qu'il se produit un refroidissement entre la vidange et l'introduction d'une nouvelle charge. C'est à cause de cela qu'une fois la vidange effectuée il faut opérer l'introduction de la nouvelle charge avec une rapidité aussi grande que possible, et pour qu'il puisse en être ainsi il sera convenable de rassembler préalablement la charge dans un réservoir particulier, et de la faire arriver aussi vite que possible dans l'appareil, par la simple différence de niveau ou par un autre moyen mécanique quelconque. Les appareils qui doivent rester inactifs doivent être soigneusement lavés avec de l'eau, et le mieux est de les laisser remplis d'eau pendant qu'ils ne travaillent pas.

Conduite de la rectification. — Maintenant que nous connaissons le mode de construction des appareils de rectification, occupons-nous du traitement de l'acide fourni par les appareils à acide brut. Ce produit brut se trouve, comme on l'a dit précédemment, dans des cuves qui sont établies au-dessus des chaudières. Lorsque celles-ci ont reçu la quantité d'acide nécessaire, on commence à introduire la vapeur. Il faut chauffer d'abord lentement, parce qu'il y a dans l'acide brut des quantités assez grandes d'acide sulfureux qui se dégagent dès le début et sont conduites par le tube à air du réfrigérant au dehors ou dans la cheminée. Si au commencement on chauffe trop rapidement, les gaz qui s'échappent acquièrent une pression assez forte, à laquelle la colonne liquide du tube-siphon qui se trouve sur le tube d'écoulement du réfrigérant ne peut pas résister, et alors les gaz se dégagent dans le local contenant les appareils et rendent le séjour dans ce dernier extrêmement désagréable, sinon impossible. Pour cette raison, il est convenable de donner au tube-siphon du réfrigérant une courbure suffisamment longue.

Lorsque la majeure partie de l'acide sulfureux s'est dégagée, on commence à chauffer plus fortement, et on ne réduit l'afflux de la vapeur que lorsque les vapeurs pénètrent dans la colonne. Dès que ces dernières passent de la colonne dans le condensateur,

on donne peu à peu de l'eau et maintenant on attend l'apparition du distillatum au tube d'écoulement du réfrigérant. Suivant la concentration du distillatum et suivant l'abondance de son écoulement, on règle l'afflux de la vapeur et de l'eau, conformément au rendement maximum de l'appareil.

Suivant que l'on veut obtenir de l'acide acétique cristallisable ou de l'acide acétique à 80 p. 100, on donne plus ou moins d'eau au condensateur ; on produit ainsi un reflux plus ou moins abondant, c'est-à-dire que l'on vaporise et on recondense l'acide plus ou moins souvent, d'où dépend, d'après les lois de la rectification, la séparation de liquides d'après leur point d'ébullition. Si l'on travaille pour acide acétique cristallisable, il est naturellement nécessaire de donner dès le début beaucoup d'eau au condensateur, afin que l'eau contenue dans l'acide acétique brut soit distillée autant que possible séparément, ce à quoi on ne peut pas arriver industriellement; dans le cas le plus favorable, on obtient des solutions acides faibles, ne contenant au maximum que 10 p. 100 d'acide. Au commencement de la distillation, les produits sont généralement recueillis dans des bonbonnes, et ce n'est que lorsqu'il s'est établi un certain état d'équilibre dans le travail, que l'on cesse de les recevoir dans ces vases; on les répartit alors directement, à leur sortie du tube d'écoulement du réfrigérant, dans les réservoirs correspondants, ce qui rend le travail beaucoup plus simple.

Les premières fractions sortant de l'appareil contiennent encore des produits analogues à l'esprit de bois et à l'acétone, et un peu d'acide sulfureux. La seconde et la troisième bonbonne sont déjà généralement exemptes d'acide sulfureux et, bien que sa richesse soit faible, le produit est cependant déjà assez pur.

Si l'on ne veut pas travailler pour acide acétique cristallisable, mais si l'on a uniquement en vue la production d'acide acétique à 80 p. 100, dit *essence de vinaigre*, on peut naturellement se contenter d'un reflux moindre, et alors non seulement la consommation de vapeur est réduite, mais encore la durée de la distillation est raccourcie. Mais l'acide à bas degré qui passe au début est toujours mis de côté comme acide acétique pour les arts. S'il importe de produire autant qu'il est possible de l'acide cristalli-

sable avec un acide brut donné, on peut recharger ces acides faibles et l'on obtient alors de nouveau une certaine quantité d'acide acétique cristallisable avec, toutefois, une quantité relativement très grande d'acide acétique à bas degré, dont l'emploi n'est pas toujours possible.

Acide acétique pur (acide acétique bon goût). — Que l'on ait travaillé pour acide acétique cristallisable ou pour acide à 80 p. 100 le produit représente déjà un liquide parfaitement limpide qui, toujours, offre encore une légère odeur empyreumatique et qui, en outre, contient des traces de cuivre. Il existe deux moyens pour éliminer ces substances empyreumatiques. Ou bien on soumet l'acide à une nouvelle distillation dans l'appareil à colonne, ou bien, et c'est ce qu'il y a de plus simple et en même temps de plus rationnel, on élimine ces corps au moyen d'agents oxydants, comme le permanganate de potassium, qui s'est montré le plus convenable pour cet usage. Dans ce but, les fractions d'acide à traiter sont écoulées directement dans les vases à oxydation ou elles y sont refoulées à l'aide d'un monte-jus. Les vases en argile, qui maintenant peuvent être faits avec des dimensions suffisantes, sont les récipients les plus convenables pour cet usage. Le permanganate dissous est ajouté à l'acide en léger excès, et il est bon d'effectuer l'opération en chauffant doucement. Plus rarement, on oxyde dans la chaudière même de l'appareil à acide fin. L'odeur et la saveur de l'acide oxydé, comparées à celles de l'acide primitif, offrent d'assez grandes différences.

Il s'agit maintenant de débarrasser l'acide des traces de cuivre et des acétates entrés en dissolution pendant l'opération de l'oxydation. Ce travail est pratiqué dans les *appareils* dits *à acide fin*, qui consistent essentiellement en une chaudière en cuivre à parois épaisses (fig. 50), qui est chauffée au moyen d'un serpentin, absolument comme les chaudières des appareils à rectifier l'acide acétique. Pour l'élimination des traces de cuivre, le dispositif de réfrigération doit naturellement être construit d'une matière qui ne cède pas de métaux. Sous ce rapport, le choix est très restreint. Ou bien on a recours aux tubes abducteurs et aux serpentins en terre extrêmement fragiles, ou bien on s'adresse aux mé-

taux précieux et on relie la chaudière à un réfrigérant en argent, à l'aide d'un tube abducteur également en argent.

Si l'on compare le prix d'un serpentin en terre avec celui d'un serpentin en argent, il y a sans doute de grandes différences, mais celles-ci sont tout à fait en faveur du serpentin d'argent, dès que l'on met en présence la capacité productrice et les amortissements des deux formes d'appareils. Comme on l'a dit plus haut, un appareil à acide fin est principalement destiné à soumettre un acide acétique déjà pur à une simple distillation, en vue de l'élimination d'éléments non volatils. Comme on n'a pas

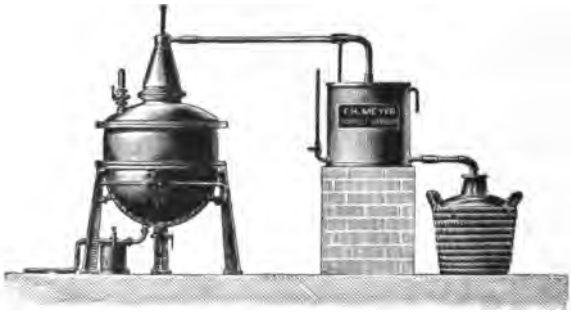


Fig. 50. — Appareil distillatoire avec réfrigérant en argent pour acide acétique fin.

alors à effectuer une rectification ou du moins seulement dans une faible mesure, on a coutume de conduire assez rapidement la distillation dans ces appareils, et naturellement ceux-ci doivent être pourvus de surfaces de réfrigération suffisantes pour cela. L'argile conduit très mal la chaleur, tandis que l'argent constitue le meilleur conducteur de cette dernière. Pour les grands rendements, on est alors obligé, lorsqu'on se sert de serpentins en terre, d'avoir recours à au moins deux serpentins de cette espèce, à la place desquels un petit serpentin d'argent produirait avec une certitude absolue la même action réfrigérante. Le prix de deux serpentins en argile et celui d'un serpentin en argent de rendement correspondant seront à peu près les mêmes ; mais si l'on considère que les serpentins en terre peuvent à chaque instant perdre leur valeur en se fêlant ou se brisant, tandis que ceux en argent offrent en toutes circonstances une résistance absolue et durable, et représentent toujours une valeur, il est

aisé de comprendre pourquoi la plupart des grandes fabriques d'acide acétique se sont pourvues dans ces derniers temps de serpentins en argent. Pour les usines très éloignées du lieu de fabrication des serpentins en terre, le prix du transport et le danger plus grand de la cassure jouent naturellement aussi un certain rôle, mais tout à fait en faveur des serpentins d'argent.

L'acide acétique sortant de l'appareil à acide fin représente un acide d'une pureté chimique complète, qui suffit à tous les usages auxquels il peut être employé.

Résidus. — Dans toutes ces distillations et rectifications, il reste dans les chaudières des résidus, qui d'une part, à cause de leur point d'ébullition élevé, ne passent pas, et, d'autre part, se produisent parce que, vers la fin de l'opération, le serpentin chauffeur n'est plus que partiellement couvert par le liquide, ce qui fait qu'il n'est pas en état de faire sentir complètement son énergie calorifique, et c'est pour cela que la distillation s'arrête. Ces résidus, généralement plus ou moins foncés, se composent en majeure partie d'acide acétique. Il s'y trouve en outre une partie des acides étrangers contenus dans le pyrolignite de chaux, si toutefois ils n'ont pas été déjà entraînés dans les premières fractions du distillatum par l'action volatilisante de la vapeur d'eau. Des restes de goudron constituent la troisième catégorie des éléments de ces résidus. Ceux-ci sont évacués des chaudières, et dans les grandes usines on établit un dispositif permettant de les écouler directement dans un réservoir. Lorsqu'on a rassemblé une quantité des acides résiduels suffisants pour former une charge, on soumet ces derniers à une nouvelle rectification, qui fournit encore un acide acétique pur à haut degré.

Dans tout grand atelier de rectification, il doit y avoir plusieurs appareils à colonne, et on dirige le travail de façon que chaque appareil ne marche jamais qu'avec une catégorie d'acide parfaitement déterminée.

Parmi les autres dispositifs d'une fabrique d'acide acétique, il y a encore à mentionner des vases à mélanges, dans lesquels l'acide est amené à une teneur centésimale déterminée. Les acides fournis par le travail du produit brut ne sont pas naturellement

identiques, en ce qui concerne leur richesse en acide acétique pur, et comme dans la plupart des cas ils sont vendus sur la base d'une teneur centésimale déterminée, il est nécessaire de mélanger les différentes fractions, de façon à obtenir un degré unique. Pour effectuer cette opération, le mieux est de refouler les fractions, à l'aide d'un monte-jus, dans de grandes cuves à mélanges, placées à une hauteur suffisante pour que l'on puisse facilement remplir de leur contenu les vases destinés à l'expédition du produit. Si les acides mélangés sont chimiquement purs, il est indispensable d'avoir recours au monte-jus en terre.

Toutes les conduites adductrices et abductrices doivent naturellement, aussi pour cet objet, être en terre, afin de ne pas réintroduire des traces de métaux dans l'acide. Les vases à mélanges eux-mêmes sont construits en bois, qui est d'ailleurs la matière la plus convenable dans ce cas, et comme robinet de vidange c'est le robinet en bois qui s'est montré le meilleur.

Tous les réservoirs et vases à métaux servant à recevoir l'acide ne doivent pas être établis dans le bâtiment même, il est préférable qu'ils se trouvent dans une annexe. Mais il ne faut pas oublier que ces bâtiments doivent être chauffés suffisamment dans la saison d'hiver, parce que l'acide acétique cristallisable se solidifie très facilement et qu'une grande quantité d'un pareil liquide solidifié ne redevient pas liquide sans apport direct de chaleur. C'est pour cela que ces locaux doivent être suffisamment chauffés au moyen de vapeur perdue, comme la vapeur d'échappement des machines, dont l'emploi pour cet usage est tout à fait rationnel. La solidification dans les vases d'expédition mêmes, qui sont dans la plupart des cas des bonbonnes en verre, est inévitable, et il faut lorsqu'on manie de pareilles bonbonnes user de beaucoup de précautions, parce que dans cet état elles éclatent avec une très grande facilité. Dans le travail de la rectification, cette solidification dans le temps froid peut facilement être une cause d'ennuis, lorsque les vapeurs d'acide acétique sont refroidies par un trop grand afflux d'eau de réfrigération, ce qui peut amener facilement l'obstruction du réfrigérant.

Indépendamment des ateliers mentionnés jusqu'ici, la fabrique d'acide acétique possède aussi un bâtiment pour les chaudières à

vapeur et un autre pour les machines ; dans ce dernier, se trouvent les machines à vapeur nécessaires pour le service des agitateurs ; en outre, les pompes à eau, l'appareil à comprimer l'air, avec le réservoir à air, et éventuellement (lorsqu'on travaille d'après le procédé de Linde) les pompes à vide y trouvent aussi place.

Comme, pour maintenir la régularité dans la marche des opérations, il est indispensable que le travail de nuit ne soit pas gêné par un éclairage insuffisant ou mauvais, toute fabrique d'acide acétique ne manquera pas d'adopter la lumière électrique, et dans ce cas la dynamo serait placée dans le bâtiment des machines.

La matière première, l'acétate de chaux, exige aussi pour son emmagasinage un assez grand espace, et pendant qu'on en laisse une portion en dépôt sur le plancher qui se trouve au-dessus de l'atelier où a lieu sa décomposition, on a coutume d'entasser la majeure partie de cette matière au rez-de-chaussée, dans des magasins spéciaux (voy. la figure 48, p. 177).

Des dispositifs mécaniques de transport pour l'acétate de chaux, comme, par exemple, les vis d'Archimède, ne se sont pas montrés convenables, à cause du défaut d'homogénéité de la matière, et à cause de la grande quantité de poussière produite pendant le transport, et finalement il n'existe aucune raison qui puisse engager à remplacer le transport en sacs tout à fait commode par des dispositifs mécaniques compliqués, qui fréquemment se trouvent en défaut par suite de la nature de la matière. Du wagon qui les a amenés, on transporte les sacs par travail manuel dans le local où ils doivent être déposés et, à l'aide d'un monte-sacs, on en monte une petite portion dans le grenier qui se trouve au-dessus du local où a lieu la décomposition, afin de pouvoir de ce local charger commodément les appareils.

Conditions d'établissement d'une fabrique d'acide acétique. — Pour ce qui concerne les conditions générales d'établissement d'une fabrique d'acide acétique, ce qui a été déjà dit pour la carbonisation du bois est aussi tout à fait applicable à ce cas. Le genre de travail exige que la fabrique ne soit pas placée trop près de lieux habités ; il est en outre absolument indispensable que les

matières premières, qui consistent uniquement en acétate de chaux, acide sulfurique et combustibles, puissent y être amenées à peu de frais. Étant donnée la grande quantité des matières qui sont traitées chaque jour, on devra naturellement choisir autant que possible, aussi bien pour les matières premières que pour les produits fabriqués, le transport par voie d'eau. On ne peut guère se dispenser non plus d'établir un raccordement avec la voie ferrée voisine, et le voisinage d'une fabrique d'acide sulfurique doit aussi être pris en grande considération. Comme l'acide acétique est un important article d'exportation, il est naturellement désirable que la fabrique soit établie dans le voisinage d'un port de mer, surtout si ce port convient également pour l'importation d'Amérique de l'acétate de chaux.

Une fabrique d'acide acétique n'a pas à craindre d'incommoder le voisinage, s'il est accordé un soin suffisant à l'aménagement, de même qu'à l'emmagasinage des matières premières et des produits.

La consommation de charbon des fabriques d'acide acétique se répartit sur la production de la vapeur nécessaire pour le chauffage, ainsi que pour les machines motrices actionnant les agitateurs, pour l'atelier de production de la lumière électrique et pour les pompes, c'est-à-dire pour les pompes à eau, la pompe à compression pour l'air et éventuellement la pompe à vide. Comme on l'a déjà dit précédemment, le chauffage des appareils à décomposition a lieu dans la plupart des cas à feu direct ; mais dans le procédé breveté de Linde (voy. p. 174) il est possible de chauffer avec de la vapeur en tension. Avec ce dernier mode de chauffage, la consommation de charbon est plus grande, mais on obtient un acide brut à haut degré plus pur, qui à son tour exige moins de frais pour sa rectification, de sorte que les différences sous ce rapport ne sont que dans une faible mesure en faveur du chauffage à feu direct. Pour 100 kilogrammes de charbon, on compte en général pour la décomposition à l'aide de l'acide sulfurique une consommation de 25 kilogrammes de houille.

Comme *rendement*, on obtient dans la pratique, par 100 kilogrammes d'acétate de chaux, avec une dépense de 60-70 kilogrammes d'acide sulfurique (la consommation d'acide sulfurique

dépend du procédé employé), environ 56 kilogrammes d'acide acétique à 100 p. 100, dont 40-45 p. 100 sous forme d'acide pour les arts et 55-60 p. 100 d'acide acétique pur.

Pour compléter ce qui est relatif à la fabrication de l'acide acétique, il nous resterait à parler des méthodes usitées pour son contrôle, ainsi que des exigences commerciales en vigueur ; c'est ce que nous ferons dans la partie analytique de cet ouvrage (voy. Chap. VIII).

2. Préparation de l'acétate de soude.

La préparation de l'acétate de soude est une branche de fabrication qui est fréquemment pratiquée dans les usines de distillation du bois ou les fabriques d'acide acétique.

En parlant des méthodes de fabrication de l'acide acétique, on a déjà dit que ce produit était autrefois livré au commerce sous le nom de *sel rouge* et préparé directement avec le vinaigre de bois ou le pyrolignite de chaux, dans les temps où ce dernier et l'acide acétique n'étaient pas des produits commerciaux aussi importants qu'ils le sont aujourd'hui. En Allemagne, c'est à peine s'il existe encore actuellement une usine de distillation du bois préparant de l'acétate de soude directement avec le vinaigre de bois ou indirectement avec l'acétate de chaux, mais, dans la plupart des cas, ce sont les produits faibles passant les premiers à la distillation lors de la fabrication de l'acide acétique, produits mentionnés précédemment, qui constituent la matière servant de point de départ pour la préparation de ce produit.

Préparation de l'acétate de sodium avec l'acétate de chaux. — Les fabriques qui ne pratiquent pas la distillation du bois, qui par conséquent n'ont pas d'acide pyroligneux à leur disposition, pourraient aussi employer, indépendamment de l'acide acétique faible passant le premier à la distillation, l'acétate de chaux. La transformation de ce dernier en acétate de soude était autrefois effectuée à l'aide du sulfate de sodium. Mais cette méthode est très compliquée, parce que le sulfate de calcium résultant de la réaction est assez soluble dans la solution d'acétate de soude,

et alors non seulement on obtient des produits dont la pureté laisse à désirer, mais encore la cristallisation de ces derniers est très difficile. Le procédé qui consiste à faire agir sur l'acétate de chaux en solution aqueuse le carbonate de sodium est un peu meilleur, d'autant plus que dans ce procédé, s'il est pratiqué par une usine de distillation du bois, le carbonate de chaux résultant de l'action réciproque des deux corps pourrait être employé pour la saturation de nouvelles quantités d'acide pyroligneux. Ces procédés qui ont pour point de départ l'acétate de chaux sont surannés et, à cause de la présence dans l'acétate de chaux de produits goudronneux et empyreumatiques, ils n'offrent aucun avantage sur la préparation directe avec l'acide pyroligneux, parce que ce n'est également qu'après des fusions répétées que l'on obtient un produit commercial, de sorte qu'il est plus simple et moins coûteux, si l'on ne part pas de l'acide acétique, de partir directement du vinaigre de bois brut.

Préparation de l'acétate de sodium avec le vinaigre de bois. — Dans les usines de distillation du bois en dehors de l'Allemagne, par exemple en Russie et en France, on pratique encore aujourd'hui ce procédé, et l'on prépare directement avec avantage de l'acétate sodium pur avec le vinaigre de bois.

Pour préparer de l'acétate de soude avec du vinaigre de bois brut, il suffirait de traiter ce dernier d'après le procédé que nous avons décrit précédemment (page 60) pour la préparation de l'acétate de chaux, en mettant dans la chaudière à saturation du système à trois chaudières, à la place d'un lait de chaux, une solution de carbonate de sodium. Mais l'opération ne peut pas être effectuée tout à fait aussi simplement. Lors de la transformation du vinaigre de bois en acétate de chaux, il se produit une combinaison directe de l'acide acétique avec la chaux, sans qu'il se forme en même temps un troisième produit, de sorte que dans le réfrigérant il ne se rend que des vapeurs condensables d'eau et d'esprit de bois. Tout autrement se passe l'opération, lorsqu'on remplace le lait de chaux par une solution de carbonate sodique. Au fur et à mesure que l'acide acétique se combine avec la soude, il se dégage de l'acide carbonique ; ce dernier, avec les vapeurs

d'eau et d'esprit de bois, passe dans le réfrigérant, mais, comme c'est un produit gazéiforme, il n'y est pas condensé et se dégage au dehors par le tube à air du réfrigérant. La distillation de l'esprit de bois a lieu, par conséquent, dans un courant permanent d'acide carbonique, ce qui dure jusqu'à la fin de l'opération, de sorte que l'acide carbonique se charge de vapeurs d'esprit de bois — dont la quantité est en rapport avec son pouvoir de saturation pour ces vapeurs — ce qui occasionne la perte d'une assez grande quantité de méthyle.

C'est pour éviter cette perte qu'il est nécessaire, avant la saturation par la soude, de désalcooliser le vinaigre de bois, c'est-à-dire de le dépouiller complètement d'esprit de bois, et de n'effectuer qu'après cette opération la saturation par le carbonate sodique dans le système à trois chaudières.

La désalcoolisation du vinaigre de bois brut doit toujours être pratiquée à l'aide d'une colonne, afin d'obtenir des produits alcooliques concentrés, ne contenant que peu d'acide acétique. Si on travaillait, sans colonne, on obtiendrait de grandes quantités d'un distillatum à 10 p. 100 tout au plus, et renfermant des quantités assez considérables d'acide acétique, dont la récupération exigerait des opérations particulières.

C'est à cause de cela que, pour préparer l'acétate de soude directement avec le vinaigre de bois, on modifie un peu la forme du système à trois chaudières, en établissant la communication de la chaudière à vinaigre avec une colonne, qui peut être enlevée à volonté et dont le condensateur communique avec le réfrigérant du système à trois chaudières.

Après avoir chargé la chaudière à vinaigre, on interrompt, en tournant convenablement les robinets, la communication des deux chaudières à saturation avec la chaudière à vinaigre et le réfrigérant, et l'on fait communiquer la chaudière à vinaigre avec la colonne, qui de son côté est mise en communication avec le condensateur et celui-ci avec le réfrigérant.

Maintenant, on distille l'esprit de bois exactement comme nous l'avons dit page 68, à propos de la rectification des flegmes méthyliques. Dès que l'aéromètre flottant dans l'éprouvette communiquant avec le tube d'écoulement du réfrigérant indique la

fin de l'opération, lorsque par conséquent le distillatum coulant à l'éprouvette offre un poids spécifique à peu près égal à 1,00, on arrête la vapeur, on supprime la colonne et le condensateur, et les chaudières à saturation, préalablement chargées d'une solution saturée de carbonate sodique, ainsi que le réfrigérant sont mis en communication avec la chaudière à vinaigre. Maintenant on fait de nouveau arriver la vapeur et l'on sature la solution de soude avec les vapeurs d'acide acétique, exactement comme nous l'avons dit à propos de la saturation par le lait de chaux. La solution de soude saturée est évacuée dans des cuves et de celles-ci, après clarification, elle est filtrée dans une chaudière évaporatoire en cuivre avec double fond pour l'introduction de vapeur, où elle subit une première évaporation, poussée jusqu'à ce qu'on obtienne le sel fondu dans son eau de cristallisation, opération pendant laquelle on doit enlever aussi complètement que possible le goudron qui se sépare à la surface. La solution évaporée à ce point passe ensuite dans une chaudière en fonte, où elle est d'abord chauffée jusqu'à obtention d'une masse solide, qui est ensuite fondue.

Dans la chaudière chauffée à la vapeur, l'évaporation est poussée à peu près jusqu'au point de fusion de l'acétate de soude dans son eau de cristallisation. Dans la chaudière chauffée à feu direct, le sel est au contraire d'abord desséché pour être ensuite fondu une seconde fois sans eau. Tandis que le sel contenant de l'eau fond à 100° environ, le sel anhydre n'entre en fusion que vers 250°. La température de fusion du sel anhydre et sa température de décomposition en acétone (320° environ) sont assez voisines l'une de l'autre. Il faut donc éviter tout surchauffage, parce que, sans cela, il pourrait se produire des pertes sensibles, par suite de la formation d'acétone et de carbonate sodique. Sous l'influence de cette fusion, le sel est amené à un degré de pureté relativement très grand, les produits qui accompagnent toujours l'acétate de soude sous la forme de propionate et de butyrate de soude se dédoublent dès la température de fusion de l'acétate en cétones qui se volatilisent, et sont ainsi rendus en majeure partie inoffensifs. A une température encore plus haute, il se sépare de la masse liquide par volatilisation une grande partie des produits

empyreumatiques présents, tandis qu'une autre partie du goudron brûle ou se transforme en substances charbonneuses insolubles dans l'eau, qui restent lors de la dissolution et de la filtration de la masse fondue.

Lorsque toute la masse saline est fondue, qu'elle a cessé d'écumer et que tout semble à l'état de fusion ignée, on éloigne le feu et maintenant, en procédant avec précaution, on introduit la masse fondue par petites portions dans de l'eau bouillante tenue toute prête pour cela et on l'y dissout. On effectue la dissolution dans une chaudière qui peut être chauffée à l'aide de vapeur et dont le tuyau de vidange est en communication avec un certain nombre de sacs filtrants en feutre ou en toile. Avant la filtration, on acidifie le contenu de la chaudière avec de l'acide acétique pur, afin de saturer le carbonate de soude qui se forme toujours pendant la fusion, et on filtre ensuite dans les vases à cristallisation, dont la disposition sera indiquée ultérieurement.

Les cristaux sont encore soumis une seconde fois à la fusion, et cette deuxième masse fournit après cristallisation l'acétate de soude cristallisé avec la pureté voulue.

Les eaux-mères des deux cristallisations sont de nouveau évaporées à cristallisation dans une chaudière chauffée à la vapeur, ce que l'on continue jusqu'à ce que cela présente des difficultés. La solution est réunie à la solution brute et purifiée par fusion.

Les cristaux de la deuxième cristallisation sont mis à égoutter sur une table inclinée; ils sont ensuite turbinés, séchés à une douce chaleur sur des claies et emballés, après séparation par tamisage de la poudre cristalline fine.

Préparation de l'acétate de soude avec l'acide acétique. — On prépare aussi, spécialement en Allemagne, de grandes quantités d'acétate de sodium en saturant directement avec du carbonate de soude des acides acétiques faibles. Comme on l'a déjà dit précédemment, on obtient lors de la rectification de l'acide acétique, surtout lors de la préparation de l'acide cristallisable, des produits de tête qui ne renferment que quelques unités pour 100 d'acide acétique. Ces fractions ne sont pas faciles à utiliser à

cause de leur faible teneur en acide et leur richesse doit par addition d'acide acétique plus concentré être portée à 30 p. 100 au moins, ce à quoi il n'y a aucun avantage. Les acides de tête constituent cependant une très bonne matière première pour

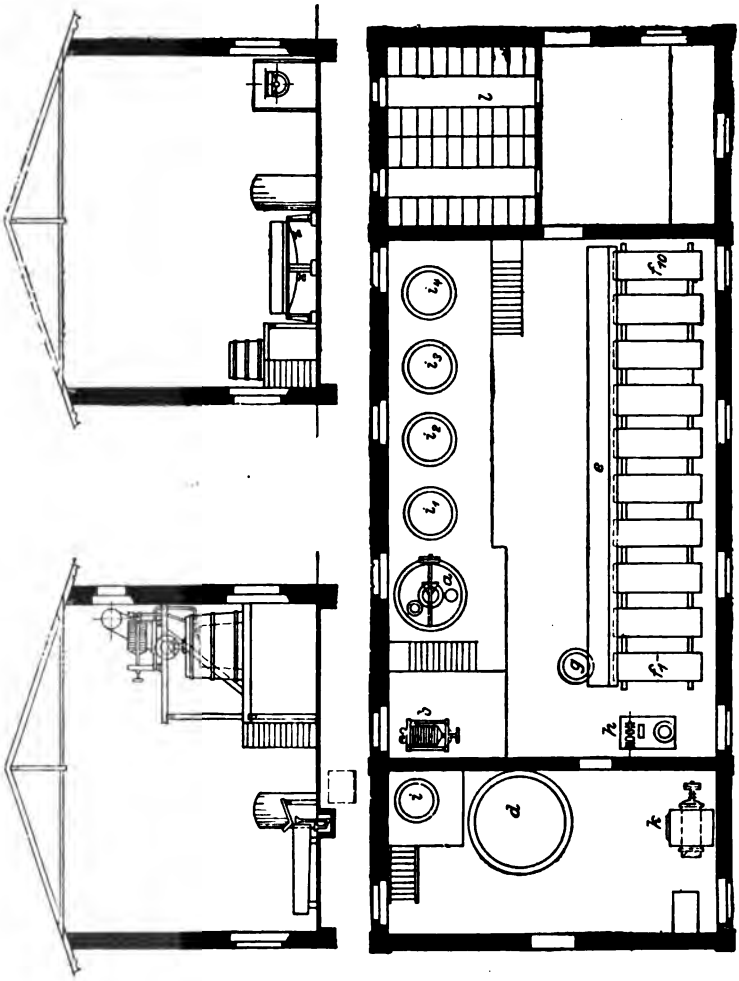


Fig. 51, 52 et 53. — Disposition générale d'une usine pour la fabrication de l'acétate de soude avec l'acide acétique.

préparer de l'acétate de soude, opération qui est effectuée simplement de la manière suivante : l'acide faible est dirigé dans des cuves en bois, qui peuvent être chauffées au moyen d'un serpentin en cuivre, et dans ces cuves on effectue la saturation au moyen de soude à l'ammoniaque (voy. les figures 51, 52 et 53).

La lessive brute ainsi obtenue est maintenue alcaline, afin que les traces de cuivre présentes provenant de l'acide soient précipitées à l'état de carbonate, de façon que les cristaux se formant après l'évaporation n'offrent pas une coloration verte. Le précipité de carbonate de cuivre est isolé au moyen d'un filtre-presse, et par lavage dans ce dernier la lessive d'acétate de soude en est complètement séparée ; celle-ci est évaporée dans des chaudières en cuivre munies d'un serpentin de chauffage, jusqu'à ce que la solution saline offre la concentration nécessaire. Lorsqu'il en est ainsi, on acidifie la liqueur et on l'envoie des chaudières dans les vases à cristallisation, qui doivent être très nombreux.

Les vases à cristallisation, les cristallisoirs, sont des caisses en bois, revêtues de plomb intérieurement. Ces caisses sont posées de façon à offrir une légère pente vers une de leurs extrémités, et elles sont pourvues dans ce point d'un tampon en bois. Le long des cristallisoirs s'étend une rigole revêtue de plomb, qui débouche dans une cuve en bois également revêtue de plomb; dans cette cuve destinée à recevoir l'eau-mère descend l'aspiration d'une pompe centrifuge. La cristallisation effectuée, on retire le tampon; la majeure partie de l'eau-mère s'écoule alors de la caisse et se rend par la rigole dans la cuve collectrice destinée à la recevoir. Les cristaux qui restent sont retirés et posés sur une table inclinée, recouverte de plomb, qui est établie le long des cristallisoirs, et sur laquelle a lieu un deuxième égouttage de l'eau-mère. Les cristaux égouttés passent dans l'essoreuse et de là dans l'étuve. Celle-ci consiste en un local chauffé au moyen de tubes à ailettes creuses dans lesquels circule de la vapeur; dans ce local sont établis des supports en bois, sur lesquels sont placées les claies habituellement employées pour la dessiccation des sels. Le local doit en outre être bien aéré, et il convient d'établir le courant d'air, de façon que ce dernier se meuve de bas en haut, ce que l'on peut faire au moyen d'un ventilateur ou du tirage d'une cheminée. La dessiccation ne doit être faite qu'à une température peu élevée, afin d'éviter autant que possible l'efflorescence des cristaux. Après la dessiccation, on a coutume d'effectuer encore un tamisage, qui dans la plupart des cas est fait à l'aide de tamis

à main. La poudre cristalline retourne dans la fabrication et elle est soumise à une nouvelle cristallisation ou bien elle est traitée pour acétate de sodium fondu. L'eau-mère, qui est écoulée des cristallisoirs et conduite par la rigole dans un réservoir, est envoyée, à l'aide de la pompe centrifuge mentionnée plus haut, dans des cuves particulières, dont il existe plusieurs pour recevoir les différentes qualités.

La première eau-mère est de nouveau évaporée jusqu'à la concentration voulue pour la cristallisation et elle fournit encore un bon produit commercial. La seconde eau-mère et les suivantes sont mélangées avec la lessive de saturation.

Indépendamment de l'acétate de soude cristallisé, on trouve aussi dans le commerce l'acétate de soude anhydre fondu. Si l'on chauffe les cristaux de l'acétate de soude, ils fondent à une température relativement basse dans leur eau de cristallisation, et, en perdant celle-ci peu à peu, ils finissent par se transformer en une masse solide. Si l'on continue à élever la température, le sel entre de nouveau en fusion, et à ce moment il est complètement anhydre. Cette température de fusion est très voisine de la température de décomposition, à laquelle le produit laisse dégager de l'acétone, avec formation d'une substance charbonneuse, et se transforme en carbonate de soude. L'opération de la fusion doit pour cette raison être dirigée avec beaucoup d'attention et l'appareillage surtout doit être choisi de telle sorte que les particules de sel se déposant sur les parois du vase ne puissent pas être surchauffées. Mais, malgré toutes les précautions que l'on puisse prendre, il se décompose toujours une petite quantité d'acétate de soude et, par suite de cela, le produit de la fusion sera plus ou moins coloré et offrira une réaction alcaline. Cela arrive d'autant plus facilement que l'acétate de soude contient une certaine quantité d'acides étrangers. Les sels de soude de ces acides se décomposent au-dessous de la température de fusion de l'acétate de soude, ce qui permet de purifier ce dernier, c'est-à-dire d'en éliminer les acides en question. Lorsque la fusion est achevée et que la masse fondue s'est clarifiée et a été débarrassée des particules charbonneuses, on verse le produit dans des caisses en fer plates ou dans des moules particuliers, on l'y refroidit aussi rapidement

que possible, puis on retire la masse saline solidifiée et on l'emballe dans des tonneaux fermant hermétiquement.

Les figures 51, 52 et 53 représentent en coupes et en plan la disposition générale d'une usine pour la fabrication de l'acétate de soude avec l'acide acétique faible et le carbonate de sodium.

Dans ces figures, *a* est la chaudière à saturation, *b* le filtre-presse; *d* est la chaudière à évaporation; *e* est la table pour l'égouttage du sel; f_1 à f_{10} sont les cristallisoirs; *g* est le réservoir pour l'eau-mère; *h* est la turbine ou essoreuse; i_1 à i_4 sont des réservoirs; *k* est la chaudière de fusion et *l* l'étuve.

3. Préparation de l'acétone.

Le pyrolignite de chaux ne sert pas seulement pour la fabrication de l'acide acétique, on en emploie aussi de grandes quantités pour la préparation de l'acétone.

L'acétone, qui autrefois n'était pour ainsi dire préparée que dans les laboratoires pour les expériences scientifiques, est depuis dix ans environ employée dans l'industrie en quantité assez considérable. L'industrie du celluloïd a besoin de l'acétone pour la gélatinisation de la nitro-cellulose et des quantités encore plus grandes de ce produit sont consommées par les fabriques de poudre sans fumée, et sa consommation augmente d'année en année par suite de la diffusion de plus en plus grande de l'usage de cette espèce de poudre. Le gouvernement anglais surtout a besoin pour sa poudre de guerre de grandes quantités d'acétone, et c'est pour cela qu'une grande partie de l'acétone fabriquée en Allemagne est exportée en Angleterre, bien que le gouvernement anglais lui-même se livre à la fabrication de ce produit.

Je ne mentionnerai pas ici les anciennes méthodes de préparation de l'acétone et ne m'occuperai que de celle qui est actuellement appliquée industriellement, méthode qui repose sur la distillation sèche de l'acétate de chaux et qui correspond au mode de formation général des cétones, aux dépens des sels à acides gras:

$$\left.\begin{matrix} CH^3COO \\ CH^3COO \end{matrix}\right\rangle Ca = CaCO^3 + CH^3 - CO - CH^3.$$

Réactions qui se passent dans la distillation sèche du pyrolignite de chaux. — Si l'on soumet à la distillation sèche le pyrolignite de chaux, il se produit aussi naturellement, indépendamment de la réaction qui donne naissance à l'acétone, d'autres réactions secondaires, par suite de la présence des éléments étrangers qui accompagnent l'acétate de chaux, et ce sont surtout les éléments du goudron ainsi que les sels calcaires des homologues de l'acide acétique qui produisent ces réactions secondaires. A la température de 400° environ, nécessaire pour la décomposition de l'acétate de chaux, les restes de goudron se carbonisent avec formation d'huiles de goudron, qui passent dans le distillatum. Comme, dans la plupart des cas, le pyrolignite de chaux contient aussi plus ou moins de chaux en excès, il se produit encore une deuxième réaction secondaire par l'action de cette chaux en excès sur l'acétate de chaux, et ces réactions donnent naissance à des hydrocarbures, d'après l'équation de formation générale, qui représente la production des carbures d'hydrogène par l'action d'alcalis caustiques sur les sels à acides gras :

$$CH^2COONa + NaOH = Na^2CO^3 - CH^4.$$

Comme il y a également dans le pyrolignite de chaux, outre l'acide acétique, des acides gras supérieurs de la série de l'acide formique, ces acides entrent aussi en réaction avec formation de cétones supérieures. Indépendamment de ces produits primaires prenant naissance lors de la distillation de l'acétate de chaux, il se forme en outre un certain nombre de produits secondaires résultant de l'opération elle-même, et cela partie par suite de surchauffage local, partie parce que des produits finis venant à se mettre en contact avec des surfaces métalliques chauffées au rouge éprouvent de nouvelles décompositions. Toutes ces circonstances jouent un rôle d'une grande importance dans la préparation de l'acétone pure avec l'acétate de chaux, et on ne doit pas s'étonner si dans cette opération on ne parvient pas à obtenir le rendement théorique. D'après la théorie, il peut être formé au maximum, aux dépens de 100 kilogrammes de pyrolignite de chaux à 80-82 p. 100, environ 30 kilogrammes d'acétone, en admettant qu'il y ait dans 100 kilogrammes de pyrolignite de chaux 80 kilogrammes d'*acé-*

tate de chaux. Mais d'après les enseignements fournis par l'industrie de l'acide acétique, l'acétate de chaux contient au moins 5 p. 100 d'acides étrangers, et ceux-ci donnent également à la distillation sèche des cétones supérieures, lesquelles, lors de la préparation à l'état pur de l'acétone, sont séparées à l'état d'*huiles d'acétone*, qui constituent un produit secondaire de peu de valeur. Malgré que l'on procède à cette opération avec les plus grandes précautions, malgré que l'on emploie de la vapeur surchauffée ou en tension pour expulser rapidement les produits formés des chaudières à décomposition et malgré toute la peine et le soin que l'on puisse prendre lors de la rectification, on ne réussit jamais à produire avec 100 kilogrammes de pyrolignite de chaux plus de 20 kilogrammes d'acétone pure, offrant les qualités exigées par les fabriques de poudre. Les rendements plus élevés fréquemment indiqués sont ordinairement obtenus par mélange avec l'acétone pure d'une partie de la cétone méthyléthylique, qui peut être isolée avec une pureté presque absolue des huiles d'acétone. Cette pratique est admissible, si le produit doit trouver emploi pour la fabrication du celluloïd ou pour d'autres usages, pour lesquels les consommateurs n'ont pas l'habitude d'être aussi exigeants que le sont les fabriques de poudre. Le rendement dépend, par conséquent, non seulement du mode de fabrication, mais encore des consommateurs, comme c'est fréquemment le cas dans l'industrie chimique. Les exigences du commerce relativement à l'acétone seront indiquées ultérieurement avec détails dans le chapitre relatif à l'analyse des produits de la distillation du bois.

Exploitation d'une fabrique d'acétone. — La fabrication de l'acétone est basée, comme on l'a déjà dit, sur la décomposition de l'acétate de chaux par distillation sèche. Il se produit de cette façon une acétone brute, qui renferme, outre de l'acétone, tous les produits secondaires formés pendant la distillation. Le traitement ultérieur de cette acétone brute consiste tout d'abord à éliminer la majeure partie des huiles qu'elle renferme, huiles que l'on sépare en diluant l'acétone brute avec de l'eau. Cette acétone ainsi dépouillée de l'huile est ensuite soumise à une rectification systé-

matique, dans laquelle le produit brut est décomposé en acétone pure, cétone méthyléthylique et les autres huiles d'acétone.

La fabrication de l'acétone comprend :

1. La préparation de l'acétone brute;
2. Le lavage de l'acétone brute;
3. La rectification de l'acétone brute;
4. La séparation des huiles d'acétone.

Indépendamment des appareils où sont effectués ces différentes opérations, une fabrique d'acétone a besoin :

D'une chaudière à vapeur;

D'une machine à vapeur et des dispositifs nécessaires pour la distribution de l'eau et la production de la lumière.

La disposition générale d'une fabrique d'acétone est représentée en coupes verticales et en plan par les figures 54, 55 et 56.

Dans ces figures : a_1, a_2 et a_3 sont les appareils à acétone brute et b_1, b_2 et b_3 sont leurs réfrigérants; d est le réservoir à acétone brute; w_1 et w_2 sont les appareils laveurs; e_1, e_2 et e_3 sont les appareils à rectification et f_1, f_2 et f_3 leurs réfrigérants; h est l'appareil pour la séparation des huiles et z_1 à z_6 sont les réservoirs pour les produits demi finis et finis. A est la salle des chaudières à vapeur, B la salle des machines à vapeur, C l'atelier de rectification de l'acétone brute, D l'atelier de préparation de l'acétone brute et E le local contenant les réservoirs.

Préparation de l'acétone brute. — La décomposition de l'acétate de chaux (voy. les figures 44 à 48) a lieu généralement dans des chaudières en fonte aussi plates que possible, dans lesquelles tourne un agitateur, et dont nous avons déjà parlé à propos de la fabrication de l'acide acétique. Ces chaudières ont exactement la même forme, seulement on évite, lors de la préparation de l'acétone, des charges trop grandes, parce que la chaleur pénètre alors plus difficilement à travers la masse et qu'en outre l'usure de la chaudière est plus rapide. En général, ces charges oscillent entre 100 et 300 kilogrammes, et il est évident, étant donnée la nature de l'opération, que la hauteur de la couche d'acétate de chaux ne doit pas être trop grande et que l'agitateur doit parfaitement fonctionner, afin d'empêcher la matière de brûler et d'adhérer sur le fond surchauffé

de la chaudière; en outre, les différentes particules de l'acétate

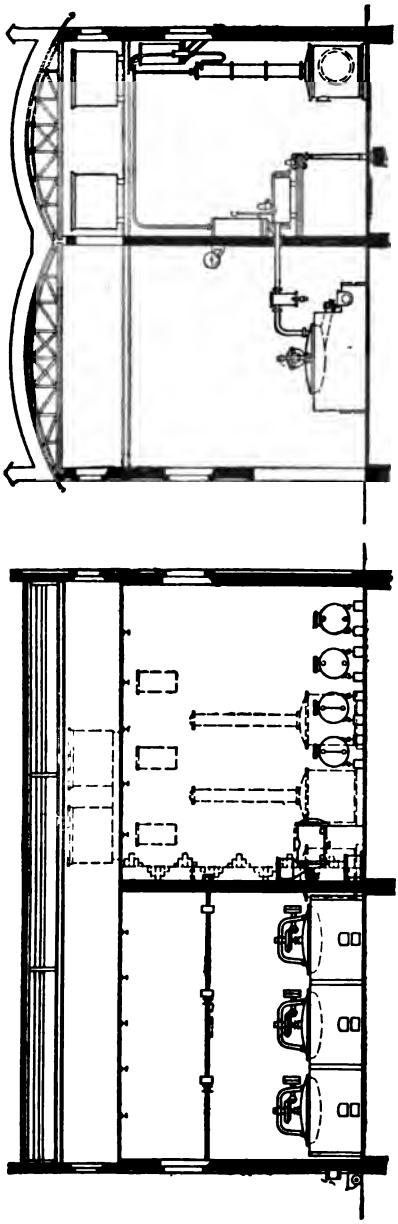


Fig. 54. — Coupe verticale et longitudinale à travers l'atelier à acétone brute et le local contenant les réservoirs.

Fig 55. — Coupe verticale et transversale à travers l'atelier à acétone brute et l'atelier de rectification.

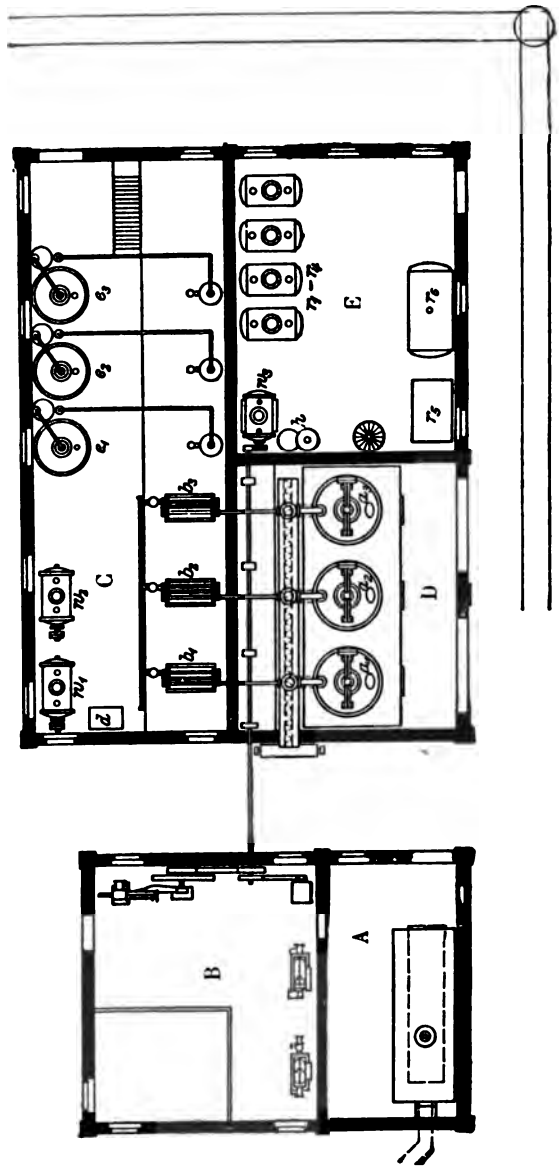


Fig. 56. — Plan.

Fig. 54, 55 et 56. — Disposition générale d'une fabrique d'acétone.

de chaux doivent être mises en contact aussi souvent et aussi uniformément que possible avec les surfaces chauffées. Si l'on voulait

décomposer l'acétate de chaux en couches épaisses sans agitateur, la décomposition ne serait que partielle, parce que la couche de carbonate de chaux qui se produit dans la partie inférieure de la masse rend extrêmement difficile la pénétration de la chaleur, et en outre les différentes particules de pyrolignite de chaux s'isolent réciproquement. C'est pour cela que l'emploi d'agitateurs s'est montré absolument indispensable avec des couches épaisses de pyrolignite de chaux. Abstraction faite de la dépense assez grande qu'occasionne la mise en mouvement de ces agitateurs, ce brassement continu offre encore d'autres inconvénients, dont le principal est la formation d'une poussière intense. La poussière soulevée arrive jusque dans les condensateurs, et non seulement altère la pureté du distillatum, mais peut aussi, la surveillance laissant à désirer, les appareils étant construits défectueusement et n'étant pas tenus proprement, donner facilement lieu à des obstructions, dont les conséquences avec un produit si inflammable peuvent être extrêmement graves. Pour cette raison, il est nécessaire de placer entre l'appareil à décomposition et les condensateurs des collecteurs de poussières, qui, en comparaison de ceux qui sont employés dans la fabrication de l'acide acétique, doivent être de beaucoup plus grandes dimensions.

Le chauffage de cette chaudière à acétone a lieu exclusivement par feu direct. Dans les premiers temps de la fabrication de ce produit, on disposait fréquemment, autour de la chaudière à acétone proprement dite, une deuxième chaudière et on remplissait l'intervalle entre les deux vases avec du plomb fondu. Cette deuxième chaudière servait comme bain de plomb pour le chauffage de la chaudière intérieure, afin que ce chauffage fût uniforme et constant. Mais dans toutes les fabriques ce dispositif a donné lieu à des mécomptes, car au bout de quelque temps la masse de plomb fondue se transforme peu à peu, sous l'influence du contact continu de l'air, en oxyde de plomb, de sorte qu'avec le temps le contenu du bain de plomb devient complètement solide, et il ne peut plus être question d'un bain métallique liquide. Avec ce mode de chauffage, les surchauffages sont par conséquent également possibles, et en outre la consommation de charbon est considérablement accrue. C'est pour cela que le bain de plomb a

été mis définitivement de côté, et que toutes les fabriques travaillent maintenant avec chauffage direct des chaudières en fonte.

Le mode de disposition du foyer joue dans cette fabrication un rôle important. Des foyers mal établis peuvent au bout de peu de temps rendre les chaudières en fonte inserviables, par suite de l'action directe de la pointe des flammes, qui amène fréquemment la rupture de ces vases dans toute leur longueur, avec production simultanée d'une sorte d'explosion. Lors de l'installation de foyers pour chaudières à acétone, il faut faire en sorte que le chauffage soit parfaitement uniforme, et on atteint le mieux ce but en donnant d'abord à la chambre de chauffe de très grandes dimensions, de façon que le chauffage de la chaudière ait lieu dans une sorte de bain d'air. On a recours à une sorte de chauffage au demi-gaz et on ne fait arriver les gaz du foyer sous les chaudières qu'après que la flamme directe a complètement disparu, de sorte que le chauffage n'est produit que par des gaz sans flamme (voy. les figures 54, 55 et 56).

Le travail commence par la mise en feu ou l'allumage des fours, qui doivent être au nombre de cinq pour le traitement par jour de 5000 kilogrammes d'acétate de chaux. La mise en feu doit, surtout pour la première fois, être effectuée très lentement et avec beaucoup de précautions, afin que la maçonnerie ne se fissure pas et que les chaudières soient portées tout doucement à la température de décomposition, c'est-à-dire à 400° environ. Dès que la chaudière est amenée au rouge cerise sombre, on commence à y charger l'acétate de chaux. A cet effet, dans les petites fabriques, on vide directement dans les chaudières les sacs contenant l'acétate, ce qui naturellement donne lieu à la production d'une poussière très gênante pour les ouvriers. Dans les grandes usines, au nombre desquelles compte déjà une fabrique traitant par jour 5000 kilogrammes d'acétate de chaux, l'emmagasinement de ce dernier est aménagé de façon qu'il s'en trouve un dépôt au-dessus de l'atelier où a lieu la décomposition. Pendant que l'appareil est encore en activité, la charge d'acétate de chaux, qui doit être traitée immédiatement après celle qui se trouve dans la chaudière, est rassemblée toute prête dans une trémie en bois. Celle-ci est mobile et est pourvue inférieurement d'une ouverture à registre, qui lors de sa

vidange peut être mise en communication avec un entonnoir de chargement, lequel laisse tomber directement l'acétate dans la chaudière qui se trouve au-dessous, par le trou d'homme de celle-ci, préalablement ouvert.

Le chargement effectué, on ferme le trou d'homme et on le lute avec de l'argile, puis on met l'agitateur en mouvement. Au bout de peu de temps, on voit, du tube à air, ordinairement dirigé dans la cheminée ou au dehors, s'échapper des fumées blanches, qui indiquent le commencement de l'opération. Ce *soufflage* cesse dès que le premier distillatum coule du réfrigérant, distillatum formé surtout d'eau, dont l'acétate renferme 7 à 10 p. 100. Cette eau ne peut pas être éléminée du sel par dessiccation à une température allant jusqu'à 150°, et elle n'est expulsée qu'à des températures supérieures à cette dernière. Cette eau, dite eau d'acétone, offre en moyenne un poids spécifique de 1,01 à 1,02, et cette élévation du poids spécifique est due à la dissolution dans le liquide condensé de particules d'acétate de chaux entraînées par les vapeurs aqueuses. L'eau contient de l'acétone, mais il est peu probable que celle-ci résulte de la décomposition de l'acétate, elle provient plutôt de petites quantités d'acétone restées dans l'appareil à la suite de l'opération précédente, et qui maintenant sont entraînées avec les vapeurs passant dans le réfrigérant. D'après la moyenne d'un certain nombre d'analyses, cette eau offrait une teneur en acétone à peu près égale à 3 p. 100, et la détermination fut effectuée à l'aide de la méthode par l'iode de Messinger (voy. Chap. VIII, Partie analytique), de sorte que d'autres corps donnant la réaction de l'iodoforme furent aussi titrés en même temps.

Lorsque l'eau est passée, il se produit un arrêt dans le processus de la distillation, et dans cette période il faut chauffer plus vivement. Ces pauses durent de 10 à 15 minutes environ, et alors on commence à écouler l'acétone brute proprement dite, et l'écoulement qui se produit maintenant est généralement beaucoup plus abondant que celui de la période de l'eau. Tandis que l'eau sortant du réfrigérant offre ordinairement une couleur légèrement jaunâtre, le distillatum de la période de l'acétone proprement dite présente une coloration brune plus ou moins foncée et l'odeur intense caractéristique de l'acétone brute. Pendant presque tout le temps

que dure l'opération, il sort habituellement du tube à air du réfrigérant des gaz, dont la quantité offre de grandes variations, suivant les charges et les appareils. A mesure que se prolonge cette période de l'acétone, la quantité du distillatum va en diminuant, et celui-ci finit par ne plus couler qu'en toutes petites quantités et ensuite seulement goutte à goutte. A ce moment, les tubes abducteurs commencent déjà à se refroidir, ce qui indique que les vapeurs ne passent plus et que l'opération est terminée. Si alors on ouvrait l'appareil, l'acétone gazeuse qui se trouve encore dans ce dernier, s'enflammerait sûrement au contact de l'air. C'est à cause de cela qu'il est nécessaire, avant d'ouvrir l'appareil, d'éliliminer les gaz qu'il contient encore au moyen d'une injection de vapeur directe, et cela non seulement pour éloigner effectivement le danger d'inflammation, mais aussi pour obtenir des rendements plus élevés. Avec une charge de 120 kilogrammes d'acétate de chaux, il passa encore, avec 11 kilogrammes environ de vapeur directe insufflée après l'opération achevée et condensée, environ 2 kilogrammes d'acétone, qui il est vrai ne furent dosés que par la méthode à l'iode et qui pour cette raison ne doivent pas être comptés entièrement comme de l'acétone. Ce nombre montre toujours que l'insufflation de vapeur directe dans la chaudière, une fois l'opération terminée, est rationnelle et ne doit pas être négligée, à cause de l'augmentation de rendement et de la sécurité qu'elle procure.

Après insufflation de vapeur dans l'appareil, on peut en retirer le résidu sans aucun danger. Ce résidu constitue une poudre grise, qui à l'état chaud a encore une odeur empyreumatique et qui par suite du brassage prolongé de la masse s'est transformée en une sorte de farine d'une finesse extrême, produisant de la poussière avec une facilité extraordinaire. L'enlèvement de ce résidu est un travail très peu agréable, parce que les ouvriers sont très gênés par les poussières chaudes auxquelles il donne naissance, et en outre le local tout entier se remplit de ces poussières, lorsque — comme cela a lieu le plus souvent — le résidu est retiré de l'appareil par le trou d'homme au moyen de pelles. C'est pour cela que l'on a essayé et appliqué avantageusement dans la pratique un procédé qui consiste à aspirer la majeure partie du résidu pul-

vérulent à l'aide de ventilateurs. Cela réussit très bien, mais malheureusement incomplètement, parce que les particules grossières du résidu restent dans la chaudière et doivent ensuite en être finalement retirées à l'aide de pelles. C'est à cause de cet inconvénient que maintenant on établit les chaudières avec vidange inférieure, comme cela a lieu pour les appareils à acide acétique, et les opinions sur ce mode d'évacuation du résidu sont généralement favorables. On doit laisser ce dernier refroidir, comme le résidu de la préparation de l'acide acétique, avant de l'enlever de l'usine, et c'est pour cela que, par travail manuel et à l'aide de brouettes, ou bien au moyen d'une vis d'Archimède maintenue couverte, on l'amène sur une plate-forme, dont l'accès doit être facile, en vue du chargement de la matière dans les voitures destinées à la transporter au dehors.

Le distillatum sortant des différents réfrigérants des appareils à acétone brute s'écoule dans une conduite collectrice commune, qui amène le produit brut dans un cylindre en fer doux, dans lequel est établi un agitateur, dont l'axe se trouve dans la direction longitudinale du cylindre. Relativement aux réfrigérants, il est à remarquer que ceux-ci doivent être disposés de façon à pouvoir être facilement nettoyés, parce qu'il est impossible d'éviter — malgré les collecteurs de poussières placés entre les chaudières et les réfrigérants — que pendant la distillation de la poudre d'acétate de chaux ne passe dans le distillatum. C'est pour cela qu'on ne donne pas à ces appareils la forme d'un serpentin en spirale, mais qu'on emploie un système de tubes droits montés avec une certaine pente dans une caisse remplie d'eau et reliés en dehors de celle-ci au moyen de coudes. Nous avons déjà parlé de cette forme de réfrigérant à propos de la condensation du vinaigre de bois et elle est représentée dans la figure 4 (p. 53). Lorsqu'il se produit des obstructions, on enlève les coudes et, à l'aide d'un instrument analogue à une brosse, on peut pénétrer commodément dans les tubes et les nettoyer. Les particules d'acétate de chaux entraînées donnent toujours à l'acétone brute une couleur plus ou moins foncée.

Le poids spécifique de l'acétone brute s'élève en moyenne à 0,930, et elle contient ordinairement de 50 à 60 p. 100 d'acétone.

Cette teneur dépend de la quantité de la vapeur d'eau expulsée par soufflage après l'opération et condensée. L'acétone brute constitue ordinairement un liquide homogène, mais il peut aussi arriver qu'à la suite de l'insufflation d'une grande quantité de vapeur et de la grande dilution de l'acétone brute qui en résulte, le distillatum se sépare en deux couches, dont l'inférieure est une solution d'acétone étendue, tandis que la supérieure est constituée par un mélange d'huile d'acétone et d'acétone.

Lavage de l'acétone brute. — Que le distillatum se présente sous forme d'un liquide homogène ou qu'il soit formé de deux couches de nature différente, il est conduit, comme on l'a déjà dit, dans un cylindre servant d'appareil laveur et là, par addition d'eau, il est étendu jusqu'à une teneur en acétone de 30 p. 100 au moins et en même temps de la chaux caustique y est ajoutée, de façon à saturer les acides présents. On met l'agitateur en mouvement, on laisse le mélange s'effectuer pendant quelque temps, et ensuite on vide le produit dans un réservoir, où on le laisse se clarifier. Pendant la période de clarification, le liquide se sépare en deux couches, une solution aqueuse d'acétone formant la couche inférieure et la supérieure étant constituée par la majeure partie des huiles d'acétone contenues dans l'acétone brute. Ces huiles absorbent en même temps la majeure partie des éléments du goudron et offrent à cause de cela une coloration plus foncée que la solution d'acétone qu'elles surnagent. Celle-ci est vidée dans un réservoir dont la capacité correspond à la charge de l'appareil rectificateur. Les huiles elles-mêmes se rendent dans un autre réservoir, où on en rassemble d'abord de grandes quantités, jusqu'à ce qu'on procède à leur traitement.

Souvent, lors de cette première séparation des huiles et de la désacidification de l'acétone, on fait une addition de substances chimiques, afin d'obtenir dès la première distillation autant que possible une acétone avec la pureté commerciale usuelle. Parmi ces substances chimiques, le perchlorure de fer s'est montré particulièrement convenable, en produisant une chloruration lente, ayant pour résultat une énergique épuration. Depuis quelque temps on attribue cependant moins d'importance à ces additions et l'on

cherche à atteindre le même but par une séparation soignée des fractions, sans dépenses particulières.

Rectification de l'acétone brute. — Pour préparer de l'acétone pure avec la solution d'acétone faible, il faut soumettre celle-ci à une distillation fractionnée, et dans ce but on se sert presque des mêmes appareils à colonne que ceux dont il a été question à propos de la rectification de l'esprit de bois. Dans la pratique, on opère dans ce cas sur des charges aussi grandes que possible et il convient de faire la première distillation avec des charges de 20 à 30 mètres cubes.

Du réservoir collecteur, les solutions d'acétone sont, au moyen d'une pompe rotative, envoyés dans la chaudière de l'appareil à rectification ; l'opération doit être terminée en une heure. On chauffe ensuite vigoureusement et dès que les vapeurs commencent à pénétrer dans la colonne, on modère un peu la vapeur de chauffage, jusqu'à ce que le distillatum commence à couler au réfrigérant. On règle alors l'afflux de la vapeur et de l'eau, de façon que la quantité d'acétone correspondant à la section de la colonne coule avec une concentration aussi grande que possible.

Les appareils de rectification sont fréquemment pourvus d'un dispositif permettant d'employer l'eau chaude du réfrigérant inférieur pour l'alimentation du condensateur. Mais ce dispositif en apparence très pratique ne s'est pas montré convenable, parce que précisément dans la dernière période le réfrigérant inférieur consomme beaucoup d'eau, le distillatum qui coule étant déjà très dilué et possédant par suite de sa teneur élevée en eau une grande chaleur latente. Dans cette période, le condensateur ne supporte que des quantités d'eau encore relativement faibles, de sorte qu'il est difficile de régler l'afflux de l'eau de façon que le réfrigérant et le condensateur fonctionnent convenablement. C'est pour cela que l'on a abandonné ce dispositif.

Au début, il coule un distillatum qui est toujours coloré, parce qu'il dissout les huiles des dernières périodes de la distillation précédente restées dans l'appareil. Cette première fraction, le produit de tête, contient encore, outre l'acétone, de l'aldéhyde, des amines et d'autres corps étrangers et elle marque environ

96 p. 100 Tralles. Viennent ensuite des produits qui offrent déjà une odeur d'acétone très pure et dont la teneur, mesurée à l'alcoomètre, s'élève à 99-99,5 p. 100. Les fractions suivantes se troublent encore lorsqu'on les étend avec de l'eau, puis il commence à couler un distillatum qui se mélange avec l'eau en toutes proportions, en donnant une liqueur limpide. On essaie ces parties relativement à leur action sur la solution de permanganate, parce que les consommateurs exigent de l'acétone qu'elle ne la décolorent pas dans un temps déterminé. Toutes les fractions résistant à l'épreuve du permanganate sont mises de côté comme produits finis, tandis que toutes celles qui ne soutiennent pas l'épreuve doivent être soumises à une deuxième rectification. Lors de la première distillation, on n'obtient toutefois qu'une petite quantité d'acétone résistant suffisamment à l'épreuve du permanganate. Les fractions ne soutenant pas l'épreuve sont, comme on l'a dit, soumises séparément à une nouvelle rectification, dans laquelle on obtient alors un produit commercial pur. On reconnaît que la fin de l'opération est proche à ce que l'aréomètre flottant dans l'éprouvette se soulève peu à peu, de sorte que ses indications tombent de 99 p. 100 à 98, 97, etc. Ces portions, tant qu'elles ne font que se troubler lorsqu'on les mélange avec de l'eau, sans qu'il se sépare des particules d'huile à la surface, sont également recueillies à part et soumises à une rectification particulière. Après cette fraction, il s'écoule du réfrigérant des produits qui sont encore limpides, mais qui mélangés avec de l'eau laissent monter des huiles à leur surface. Vient ensuite une autre fraction, qui dès sa sortie de l'appareil est séparée en eau et huile, dont par conséquent la dilution est telle que des quantités d'huile même très petites ne peuvent être maintenues en dissolution. Les quantités d'huile, à mesure que se prolonge la rectification, deviennent de plus en plus petites et disparaissent enfin presque tout à fait, période dans laquelle il ne sort plus alors de l'appareil qu'une eau empyreumatique trouble. L'opération est maintenant arrivée à son terme et le résidu contenu dans la chaudière est évacué.

Avant de soumettre les produits de la distillation à d'autres traitements, il est indispensable de mettre à part tous les produits bons à livrer au commerce et de réunir toutes les fractions ne

résistant pas à l'épreuve du permanganate. Les fractions de faible teneur centésimale et ne se troublant plus ou n'éprouvant qu'un léger trouble par addition d'eau forment un deuxième groupe. De toutes ces fractions on forme des charges dont l'importance dépend de la grandeur des chaudières des appareils dont on dispose.

Séparation et traitement des huiles d'acétone. — Enfin, les fractions, qui, additionnées d'eau, laissent séparer directement des huiles, sont envoyées dans l'appareil laveur, où elles sont délayées avec de l'eau, jusqu'à ce qu'il ne se sépare plus d'huiles. L'eau d'acétone sous-jacente est employée comme eau de dilution pour l'acétone brute et il en est de même de l'eau qui à la fin de la distillation de l'acétone brute sort des appareils avec les huiles. Les huiles elles-mêmes sont séparées en deux groupes : en *huile d'acétone légère*, qui est obtenue par lavage des produits de queue et dont le point d'ébullition est entre 75 et 130°, et en *huile d'acétone lourde*, dont la majeure partie est recueillie directement à l'éprouvette et qui bout entre 130 et 250°.

Soumettre à un autre traitement les huiles dans l'état où on les obtient après le lavage n'a guère de raison d'être, parce que par suite de la présence d'eau il ne se produit pas un fractionnement bien net. Mais comme ces huiles contiennent encore de l'acétone, la séparation de celle-ci est rémunératrice, et pour qu'il en soit ainsi on déshydrate les huiles avant la nouvelle rectification. Cette opération est effectuée avec du chlorure de calcium desséché ou mieux encore à l'aide de carbonate de potasse ; ce dernier est ajouté par portions jusqu'à ce qu'il ne se dissolve plus et l'on a soin pour reconnaître qu'on est arrivé à ce point de toujours décanter, avant chaque addition, la solution précédemment formée. Après avoir recueilli une charge suffisante des huiles ainsi desséchées, on la soumet à la rectification. Dans cette rectification, on obtient d'abord les quantités d'acétone que l'huile renfermait encore, vient ensuite, et la délimitation est assez nette, de la méthyléthylacétone et, avec une pression de vapeur de 7 atmosphères environ, on arrive facilement à expulser de l'appareil à colonne des produits complètement anhydres, dont le point d'ébullition est

à 140° environ. Le résidu qui reste dans la chaudière est distillé au moyen de vapeur directe et ce produit est séparé de l'eau mécaniquement à l'aide d'un récipient florentin.

L'emploi des huiles d'acétone n'offre pas jusqu'à présent une très grande importance. On s'en sert en Suisse pour la dénaturation de l'alcool[1] et on a reconnu qu'elles constituaient un excellent agent d'épuration pour l'anthracène brut. Il existe cependant d'autres modes d'emploi de ces huiles, mais qui naturellement sont tenus strictement secrets par les fabriques. Quoi qu'il en soit, les huiles constituent fréquemment un produit secondaire très gênant pour les fabriques d'acétone.

Le tableau suivant montre la composition d'une huile d'acétone et il s'agit d'un mélange de deux sortes d'huile :

De 600 grammes d'huile d'acétone, on a retiré :

De 72 à 85°. . . .	91,5	gr. de	produit	jaunâtre clair.
De 85 à 95°. . . .	97,5	—	—	— —
De 95 à 115°. . . .	116,5	—	—	jaunâtre.
De 115 à 130°. . . .	81,0	—	—	—
De 130 à 145°. . . .	66,5	—	—	jaune.
De 145 à 160°. . . .	34,0	—	—	—
De 160 à 175°. . . .	23,0	—	—	jaune foncé.
De 175 à 190°. . . .	22,0	—	—	brunâtre.
De 190 à 205°. . . .	24,0	—	—	—
De 205 à 220°. . . .	24,5	—	—	brun.
Au-dessus de 220°. . . .	19,0	—	—	noir (résidu).
	599,5 gr.			

Un fractionnement de l'huile d'acétone, effectué en grand dans l'appareil à colonne en présence d'eau, d'abord avec vapeur indirecte (avec serpentin de chauffage), plus tard avec vapeur directe, donne une autre image des conditions relatives aux points d'ébullition. 14 ballons d'huile d'acétone en contenant chacun 45 kilogrammes environ furent fractionnés et les produits recueillis dans des ballons ; les conditions d'ébullition de chaque ballon impair furent déterminées pour chacun avec 100 centimètres cubes d'huile déshydratée et les fractions obtenues exprimées en centimètres cubes furent réunies dans le tableau suivant:

[1] Voy. *Chemische Industrie*, n° 6, 1898.

TEMPÉRATURES	100 cm³ ont donné les fractions suivantes en cm³						
	Ballon n° 1	Ballon n° 3	Ballon n° 5	Ballon n° 7	Ballon n° 9	Ballon n° 11	Ballon n° 13
Jusqu'à 70°	37	—	—	—	—	—	—
70 à 75°	40	—	—	—	—	—	—
85 à 80°	13	22	1	—	—	—	—
80 à 85°	7	20	18	—	1	—	—
85 à 90°	0,5	18	16	11	3	—	—
90 à 95°	—	11	14	11	7	—	—
95 à 100°	—	14	16	12	17	1	—
100 à 110°	—	9	21	33	33	4	—
110 à 120°	—	3	9	19	21	6	—
120 à 130°	—	—	3	10	14	11	1
130 à 140°	—	—	—	2,5	4	33	1
140 à 150°	—	—	—	—	—	24	1
150 à 160°	—	—	—	—	—	10	3
160 à 170°	—	—	—	—	—	5	25
170 à 180°	—	—	—	—	—	5	32
180 à 190°	—	—	—	—	—	—	20
190 à 220°	—	—	—	—	—	—	15
	97,5 cm³	97 cm³	98 cm³	98,5 cm³	98 cm³	99 cm³	98 cm³

Appareils nécessaires pour la rectification ; mode de fractionnement. — Pour l'exécution des opérations qui viennent d'être décrites, il faut au moins trois appareils à colonne de rendement analogue, parce qu'il doit y avoir au moins un appareil pour la première distillation, ainsi que pour la deuxième rectification du produit moyen et pour le traitement des produits de queue, afin que l'on rectifie toujours les mêmes produits dans le même appareil et de ne pas avoir besoin après chaque opération de procéder à des nettoyages longs et ennuyeux.

Au début de la rectification, les produits de distillation sont recueillis dans des ballons et ce n'est que lorsqu'il s'est établi un certain état d'équilibre dans le travail et que les distillateurs sont suffisamment expérimentés que l'on établit des réservoirs, dans lesquels on envoie directement les produits s'écoulant du réfrigérant.

Dans les grands ateliers de rectification, les tubes d'écoulement des réfrigérants, toutes les soupapes de vapeur et tous les robinets des conduites d'eau allant au réfrigérant et aux conden-

sateurs sont réunis en un point, de façon qu'il ne soit besoin que d'un seul distillateur, qui fait le service de tout l'atelier comme à un tableau de distribution.

Lorsqu'on a atteint cet état d'équilibre, on a coutume de décomposer le distillatum en les parties suivantes et de diriger celles-ci dans les réservoirs correspondants :

1. Produits de tête.
2. Produits finis.
3. Produits de haute teneur miscibles à l'eau sans trouble, mais ne résistant pas à l'épreuve du permanganate de potassium.
4. Produits de haute teneur se troublant avec l'eau.
5. Produits laissant séparer des huiles par addition d'eau.
6. Produits sortant de l'appareil séparés en huile et en eau.

Les produits 1, 3 et 4 se rendent par les conduites qui leur sont destinées dans des réservoirs, dont les dimensions sont choisies de façon qu'ils puissent contenir la charge d'une chaudière. Le distillatum n° 5 arrive dans un appareil laveur, qui consiste en un cylindre horizontal pourvu d'un agitateur. Dans cet appareil, la séparation des huiles par lavage est effectuée par addition d'eau, et l'eau de lavage sert ensuite pour la dilution de l'acétone brute, tandis que les huiles qui surnagent coulent dans un autre réservoir.

L'eau provenant des produits n° 6 est également employée pour la dilution de l'acétone brute, tandis que l'huile coule également dans le réservoir collecteur destiné aux huiles. Dans ce dernier se rendent aussi les huiles séparées directement de l'acétone brute lors de la dilution de celle-ci avec de l'eau. Le réservoir contient aussi une charge de chaudière, et, dès qu'une pareille charge s'y trouve, les huiles sont rectifiées à part après avoir été desséchées comme il a été dit plus haut. Dans cette opération il passe encore, en employant de la vapeur indirecte, une certaine quantité d'acétone et d'huile légère d'acétone. Dès qu'avec la vapeur indirecte il ne passe plus rien, les huiles sont distillées à la vapeur directe et après déshydratation le produit constitue l'huile d'acétone lourde.

Comme le montre la figure 56, tous les réservoirs sont établis

dans un local particulier, qui sert en même temps pour les expéditions.

Pour l'exploitation d'une usine à acétone établie dans des proportions telles qu'elle puisse donner des bénéfices, une machine à vapeur de 30 chevaux environ est nécessaire; cette machine sert pour actionner les agitateurs, les pompes à eau et autres, ainsi que pour la production de la lumière électrique. Pour actionner la machine à vapeur elle-même et pour la rectification, une chaudière à vapeur de 50 mètres carrés de surface de chauffe est suffisante.

Rendement. — Comme on l'a déjà dit précédemment, les *rendements en acétone* sont peu favorables. Cela tient à ce que dans l'acétate de chaux, il y a des acides étrangers fournissant des acétones supérieures, qui passent dans les huiles d'acétone sans valeur.

D'autres pertes résultent de condensations compliquées et autres décompositions secondaires de l'acétone déjà formée. Il est certain qu'aucune des fabriques d'acétone existantes ne va au delà d'un rendement de 20 kilogrammes d'acétone chimiquement pure par 100 kilogrammes d'acétate de calcium, et cela malgré les modifications les plus différentes que l'on a tenté de faire subir au procédé, comme par exemple, la distillation dans le vide, la distillation dans un courant de vapeur surchauffée, etc.

Comme toutes ces tentatives n'ont donné jusqu'à présent aucun résultat avantageux, on ne peut arriver à rendre moins coûteuse la préparation de l'acétone que par des économies dans l'exploitation de l'usine, et surtout dans la consommation de charbon. Celle-ci comprend le charbon nécessaire pour le chauffage direct des chaudières où a lieu la décomposition du pyrolignite de chaux et pour la production de la vapeur nécessaire pour le chauffage et pour actionner les agitateurs. Ceux-ci demandent une très grande dépense de force et des mesures à l'aide de l'indicateur ont montré que les charges de 300 kilogrammes exigent à certains moments 4 chevaux et plus. Si, par conséquent, on compte, pour le traitement de 5 000 kilogrammes de pyrolignite de chaux, 3 agitateurs et pour chacun d'eux une dépense de force de 4 chevaux, cela fait par heure 12 chevaux, qui exigent avec une machine de 30 chevaux au moins

200 kilogrammes de vapeur, par conséquent en 24 heures 4 800 kilogrammes de vapeur, auxquels correspondent, 1 kilogramme de charbon produisant 7 kilogrammes de vapeur, à environ 700 kilogrammes de charbon. Si à cela on ajoute encore la consommation de charbon nécessaire pour actionner la transmission elle-même, on peut bien admettre que les agitateurs exigent environ 1 tonne de charbon par 24 heures, ce qui occasionne une dépense par jour de 25 fr. environ. En supprimant les agitateurs, on peut donc réaliser une économie notable. En outre, comme on l'a déjà expliqué précédemment, les agitateurs ont l'inconvénient de réduire, pendant les opérations, l'acétate de chaux qui se trouve dans les appareils en une poudre extrêmement fine. Cette poudre donne très facilement naissance à de la poussière et celle-ci est extrêmement gênante, et c'est pour ces deux raisons qu'on a été conduit à préparer l'acétone sans avoir recours à des agitateurs. Ce procédé de fabrication de l'acétone a même été adopté dans ces derniers temps, de sorte qu'on n'a plus à compter ni avec les frais que nécessitent les agiteteurs, ni avec la poussière gênante qu'entraîne leur emploi, puisque dans ce nouveau procédé breveté [1] le résidu conserve la forme grenue primitive du pyrolignite de chaux.

Préparation du chloroforme et de l'iodoforme au moyen de l'acétone

[Depuis quelque temps, on prépare avec l'acétone de grandes quantités de chloroforme et d'iodoforme.

Chloroforme. — Lorsqu'on met en contact de l'acétone avec de l'hypochlorite de calcium, elle se transforme en acétone trichlorée, qui ensuite est dédoublée en chloroforme et acétate de calcium :

$$\underbrace{2\,(CH^3 - CO - CCl^3)}_{\text{Acétone trichlorée}} + \underbrace{Ca(OH)^2}_{\text{Hydrate de chaux}} = \underbrace{2\,(CHCl^3)}_{\text{Chloroforme}} + \underbrace{(CH^3.CO^2)^2Ca}_{\text{Acétate de calcium}}$$

On fait agir l'hypochlorite de calcium sur l'acétone dans une chaudière en fonte chauffée au bain-marie et munie d'un agitateur mécanique. La chaudière est en communication avec deux

[1] Brevet allemand n° 134 977.

serpentins réfrigérants en étain, l'un ascendant, l'autre descendant et communiquant eux-mêmes entre eux. On laisse fonctionner le serpentin ascendant, jusqu'à ce que l'acétone soit entièrement convertie en chloroforme, et alors on évacue l'eau de la bâche renfermant ce serpentin, et le chloroforme distille dans le serpentin descendant. Le produit obtenu est d'abord séché sur du chlorure de calcium, il est ensuite traité par de l'acide sulfurique pur concenté, puis il est lavé successivement avec de l'eau et une solution alcaline, et il est enfin rectifié, après avoir été de nouveau desséché sur du chlorure de calcium.

Le choroforme ainsi préparé est plus pur que celui qui est obtenu par traitement de l'alcool au moyen du chlorure de chaux. 100 kilogrammes d'acétone donnent 175 kilogrammes de chloroforme.

Iodoforme. — Traitée par les hypoiodites alcalins en liqueur nettement alcaline, l'acétone fait passer tout l'iode de ces composés à l'état d'iodoforme. La réaction peut être représentée par l'équation suivante :

$$\underbrace{C^3H^6O}_{\text{Acétone}} + \underbrace{3\,(KOI)}_{\text{Hypoiodite de potassium}} = \underbrace{CHI^3}_{\text{Iodoforme}} + \underbrace{C^2H^3KO^2}_{\text{Acétate de potassium}} + \underbrace{2\,KOH}_{\text{Potasse}}$$

Le procédé indiqué par Barillot consiste à ajouter, à de l'acétone très pure et mélangée avec une solution diluée de soude caustique, de l'iode dissous dans l'iodure de sodium. L'iodoforme ainsi formé se précipite ; on le recueille, on le passe dans un filtre-presse et on le fait cristalliser dans l'alcool.

Le procédé par l'acétone donne un produit plus pur que celui qui est obtenu par le procédé ordinaire (par l'alcool) et qui a l'avantage d'être beaucoup moins odorant que l'iodoforme préparé avec l'alcool.]

C. — Préparation de l'alcool méthylique pur et de l'alcool méthylique pour dénaturation avec l'esprit de bois brut.

Généralités. — L'énorme essor qu'a pris l'industrie allemande de l'aniline a eu pour conséquence une consommation plus grande

d'alcool méthylique et, comme on l'a dit dans la partie historique de cet ouvrage, l'esprit de bois brut était la seule matière première à laquelle on put avoir recours.

Le produit exigé dans les premiers temps n'était pas très pur et les usines de carbonisation elles-mêmes se chargeaient le plus souvent de le préparer avec leur produit brut. Les exigences de plus en plus grandes, mais parfaitement justifiées de l'industrie de l'aniline relativement à la pureté de l'alcool méthylique devinrent naturellement une source de grandes difficultés pour la préparation du produit pur sur une petite échelle et pour cette raison l'opération était peu rémunératrice. Absolument comme cela s'est produit dans l'industrie de l'alcool éthylique, il se créa au bout d'un certain temps, pour le raffinage de l'esprit de bois, des établissements particuliers qui achetèrent le produit brut aux usines de carbonisation et en effectuèrent l'épuration en opérant sur de grandes quantités.

Tandis que dans les premiers temps l'esprit de bois brut obtenu en Allemagne était parfaitement suffisant, l'insuffisance de ce produit ne tarda pas à se faire sentir et la différence dût être importée des pays riches en bois. Ce fut l'Amérique, qui, la première, mit à profit cette situation du marché et importa en Europe, spécialement en Allemagne, sa production d'esprit de bois brut s'accroissant chaque année. Si nous nous rappelons les nombres que nous avons donnés dans le premier chapitre, nous voyons qu'actuellement l'importation de l'esprit de bois brut d'Amérique et de la Hongrie dépasse la production allemande. La Russie, que l'on pouvait aussi s'attendre, par suite de sa grande richesse en bois, à voir apparaître sur le marché du monde comme producteur d'esprit de bois brut, n'a pas jusqu'à présent répondu à cet espoir et même n'y répondra probablement pas de longtemps. Cela est dû uniquement aux prix élevés des transports et aux difficultés résultant du mauvais état dans lequel se trouvent en Russie les voies de communication.

Les principaux fournisseurs d'esprit de bois brut sont donc l'Amérique et l'Autriche-Hongrie, et en Amérique le commerce de ce produit est presque tout entier dans une seule main. Ce centre possède en propre un nombre énorme d'usines de carboni-

sation et il a aussi une certaine connexion avec d'autres usines, de sorte que c'est à peine s'il reste libres des quantités un peu importantes d'esprit de bois brut. En Autriche-Hongrie il ne s'est pas encore formé une pareille association, mais il serait fait actuellement des efforts dans ce sens.

Le produit brut est livré au commerce en barils d'environ 160 kilogrammes de capacité et généralement avec une teneur de 80 p. 100 environ. Si cette marchandise est vendue d'après la richesse en poids pour cent, c'est-à-dire si le prix est établi pour 100 kilogrammes d'esprit de bois à 100 p. 100, on détermine la teneur à l'aide de l'alcoomètre de Richter. Dans ces 100 p. 100 se trouve comprise une certaine teneur en acétone, qui par 100 kilogrammes d'esprit de bois à 100 p. 100 s'élève fréquemment à 12 p. 100 et plus.

Comme nous l'avons dit précédemment (p. 70), on prépare le produit brut par rectification des flegmes méthyliques, sans effectuer en même temps un fractionnement ou une séparation des produits de la distillation. Il importe seulement de porter les flegmes pauvres à un degré de concentration en permettant le transport facile et en même temps de les rendre miscibles à l'eau, et l'expérience a appris qu'une teneur minima de 80 p. 100 est la plus convenable pour la pratique. Le produit d'abord limpide comme de l'eau acquiert très promptement une nuance foncée, par suite de la présence de différentes substances empyreumatiques et elle prend peu à peu une coloration variant du rouge plus ou moins foncé au brun foncé. Suivant sa teneur en huile, l'esprit de bois brut a coutume d'être plus ou moins miscible à l'eau en un liquide limpide; dans la plupart des cas, il se produit un certain trouble lors du mélange avec de l'eau.

Indépendamment de l'alcool méthylique, l'esprit de bois brut contient tous les produits qui n'ont pas de caractère acide, qui par conséquent ne se sont pas combinés lors du passage des vapeurs acétiques à travers le lait de chaux, et dont le point d'ébullition n'est pas assez haut pour que les vapeurs d'eau ne puissent pas en produire la volatilisation. Parmi ces produits, nous mentionnerons les suivants comme se rencontrant dans l'esprit de bois :

Alcool allylique,
Acétaldéhyde,
Formaldéhyde,
Furfurol,
Méthylfurfurol,
Méthyléthylcétone et cétones supérieures,
Acétone,
Oxyde de mésityle,
Diméthylacétal,
Acétate de méthyle,
Pyrocathéchine,
Ammoniaque,
Méthylamine,
Diméthylamine,
Triméthylamine,
Cumène,
Cimène et autres hydrocarbures,
Pyridines.

De ces corps, passent surtout, lors de la rectification, l'acétone, l'alcool allylique, l'acétaldéhyde, l'ammoniaque et les amines. Tandis que les derniers corps peuvent être facilement éliminés par combinaison à un acide, la séparation de l'alcool allylique et de l'acétone, mais surtout les dernières traces de celle-ci, par conséquent l'obtention d'un alcool méthylique chimiquement pur, offre d'assez grandes difficultés, parce que les points d'ébullition de l'acétone et de l'alcool méthylique sont très voisins l'un de l'autre. Malgré les meilleures constructions d'appareils, malgré la connaissance théorique et pratique la plus approfondie du travail de la rectification, et malgré le secours de tous les agents chimiques d'épuration possibles et impossibles, on ne parvient cependant à séparer à l'état pur qu'une portion relativement faible du méthyle traité.

Ce grave inconvénient de la rectification de l'alcool méthylique est aplani de la façon la plus heureuse par la loi relative à la dénaturation de l'alcool, qui, on le sait, permet en Allemagne, ainsi qu'en France et d'autres pays, l'emploi, comme agent de dénaturation spécial pour l'alcool d'un esprit de bois impur et riche en acétone, et comme agent général de dénaturation ce même esprit de bois additionné en outre de bases pyridiques. Les raffineries d'esprit de bois ont donc cet agrément de pouvoir mettre à part comme agents de dénaturation les produits de tête et les produits de queue et ce n'est qu'ainsi qu'il est possible, avec le rendement relativement faible en alcool méthylique, d'effectuer le raffinage avec profit. Dans les pays où la loi sur l'alcool ne facilite pas de cette façon l'exploitation des raffineries d'esprit

de bois, il est difficile en général de produire rationnellement de l'alcool méthylique et on se contente alors dans la plupart des cas — comme, par exemple, en Italie — de préparer un produit demi-fini, qui il est vrai n'est pas de l'alcool méthylique pur, mais l'est cependant déjà assez pour trouver emploi pour différents usages industriels. L'Allemagne, relativement à la production de l'alcool méthylique, occupe naturellement le premier rang, car il n'est aucun pays dans lequel l'industrie de l'aniline soit parvenue à un si haut degré de développement. C'est pour cela que les fabricants d'aniline allemande sont aussi les plus grands consommateurs d'alcool méthylique pur, et ils sont très exigeants pour cet alcool, surtout relativement à sa teneur en acétone. On ne doit pas blâmer les acheteurs d'agir ainsi, car chaque kilogramme de l'acétone contenue dans l'alcool méthylique occasionne au fabricant d'aniline une perte d'environ 5 kilogrammes d'aniline, perte qui résulte de la condensation de celle-ci avec l'acétone.

Depuis quelque temps, on consomme aussi une grande quantité d'alcool méthylique pour la préparation de la formaldéhyde. Ce produit, qui se prête merveilleusement aux réactions, a aussi rapidement trouvé un débouché dans l'industrie des couleurs d'aniline et on peut, sans se tromper, évaluer sa consommation annuelle en Allemagne à 300 000-500 000 kilogrammes.

L'établissement d'une usine de rectification de l'alcool méthylique exige naturellement certaines conditions absolument indispensables, parmi lesquelles le transport peu coûteux de la matière première et des produits fabriqués, le prix aussi peu élevé que possible du charbon et le bas prix de la main-d'œuvre sont surtout à considérer, c'est-à-dire des conditions tout à fait générales qui sont aussi à considérer pour l'établissement de toute autre fabrique. Ces circonstances jouent, cependant dans la question du profit que peut donner une usine de rectification de l'esprit de bois, un rôle moins important, car le profit dépend du rendement en méthyle pur et avant toutes choses du prix d'achat de l'esprit de bois brut lui-même.

Pratique de la rectification. — L'usine de rectification comprend l'atelier de rectification et deux locaux renfermant l'un

des réservoirs, l'autre la chaudière à vapeur. Nous devons faire remarquer ici que généralement les petites usines ne travaillent pas d'une façon satisfaisante.

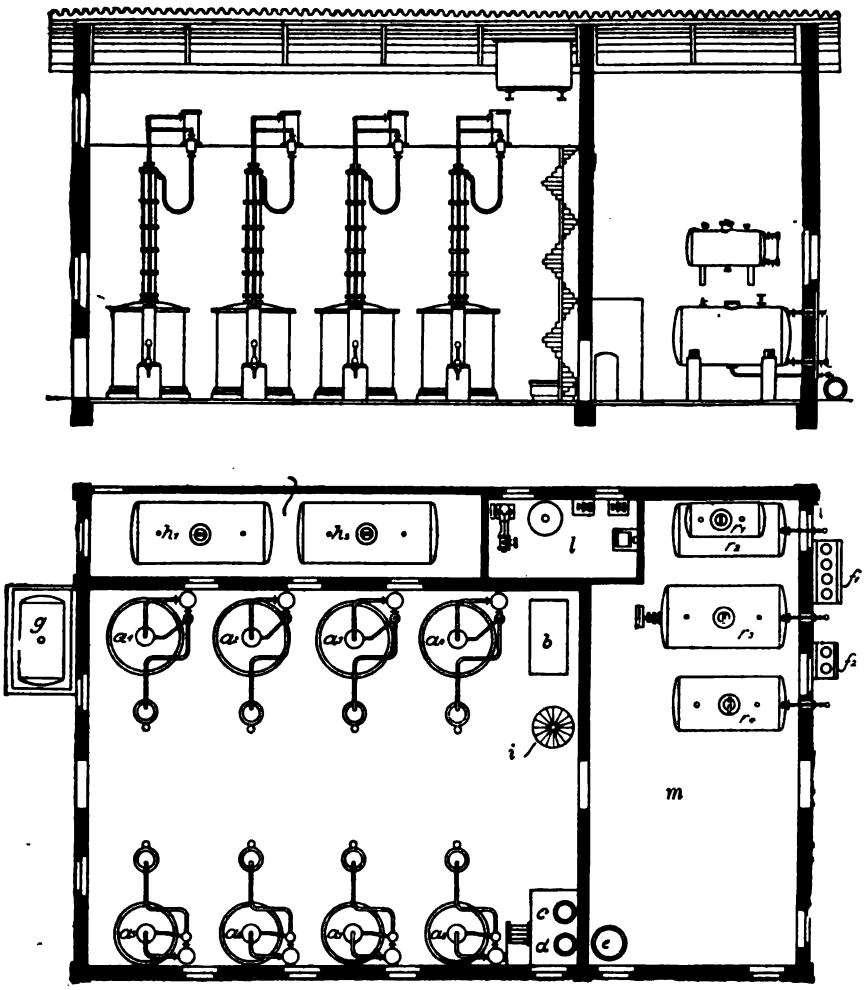


Fig. 57 et 58. — Disposition générale d'une usine pour la préparation avec l'esprit de bois brut du méthyle pur et de l'esprit de bois pour dénaturation; coupe verticale et plan.

Une pareille usine est représentée en coupe verticale et en plan par les figures 57 et 58, dans lesquelles : a_1 à a_8 sont les appareils de rectification avec leurs réfrigérants ; b est un réservoir à lait de chaux ; c, d et e sont des réservoirs à acide et à lessive ; r_1 à r_4

des réservoirs et des vases à mélanges pour les produits demi finis et finis ; *m* est le local contenant ces réservoirs et servant en même temps pour les expéditions ; f_1 et f_2 sont des dispositifs pour le remplissage des ballons ; *g* est un réservoir à eau chaude ; h_1 et h_2 sont des réservoirs de dépôt pour l'esprit de bois brut ; *i* est un escalier en limaçon et *l* est local contenant les pompes.

L'esprit de bois brut arrivant à l'usine dans des wagons-citernes ou des tonneaux est, au moyen d'air comprimé à l'aide de pompes, refoulé directement des wagons ou des tonneaux dans une cuve et dans cette cuve il est fréquemment ramené à la concentration de 50 à 60 p. 100, afin de diminuer la prime d'assurance. C'est avec le contenu de cette cuve que sont chargés les appareils de rectification, dont il doit toujours avoir un grand nombre. Ceux-ci se composent, comme tous les appareils à rectifier, d'une chaudière en fer ou en cuivre, d'une colonne en cuivre avec plateaux perforés, d'un condensateur et d'un réfrigérant, seulement, à cause de la grande difficulté que présente le travail de rectification, ils doivent être construits dans toutes leurs parties d'une façon aussi irréprochable que possible et tenus avec une grande propreté. Dans cette sorte de rectification, il est surtout nécessaire de ne pas prendre des chaudière de trop faible capacité, surtout pour la première distillation de l'esprit de bois brut. La première distillation a pour objet principal d'isoler la majeure partie des huiles encore présentes dans le produit brut et en même temps de séparer le distillatum en deux groupes principaux, qui sont essentiellement caractérisés par leur miscibilité avec l'eau et leur teneur en acétone. Lorsque la chaudière a été chargée d'esprit de bois brut, on ramène le contenu à 30-40 p. 100 environ avec de l'eau de condensation chaude et ensuite on y ajoute par mètre cube 20-30 litres de lait de chaux, suivant la qualité de l'esprit de bois à rectifier. Ce lait de chaux est chargé à l'aide d'un élévateur.

Il sort d'abord de l'appareil un produit constitué par de l'acétaldéhyde, bien facile à reconnaître à son odeur. Le contenu du premier ballon marque ordinairement 93-94 p. 100, et il sort habituellement de l'appareil avec une coloration un peu bleuâtre. Cette coloration provient du cuivre, qui par suite de la présence d'ammoniaque et d'amines est entré en dissolution dans la pre-

mière partie du distillatum. Ces restes d'ammoniaque accompagnent les produits de la distillation pendant longtemps encore avant de disparaître complètement. Lors de la première rectification, on s'efforce de faire passer la majeure partie de l'acétone dans les produits de tête et on règle en conséquence l'afflux de l'eau au condensateur, qui dans cette période doit être maintenu relativement chaud. Le distillateur servant l'appareil essaie les différents ballons recueillis à l'aide d'une lessive de soude, afin de se rendre compte de leur teneur en acétone. Cette opération est effectuée de la manière suivante : Dans un tube gradué, on mélange en agitant vigoureusement 10 centimètres cubes d'alcool avec 20 centimètres cubes d'une lessive de soude à 1,3 de densité et on abandonne ensuite le mélange au repos. La quantité d'acétone présente se sépare alors presque entièrement sous la forme d'une couche surnageant l'alcool. Dès que la clarification est complète, l'ouvrier lit le nombre de centimètres cubes occupés par la couche d'acétone et, en multipliant ce nombre par 10, il trouve la teneur p. 100 en acétone (en volume). Les premiers ballons ont coutume de présenter une teneur en acétone très élevée, allant souvent jusqu'à 40 p. 100 et plus. Chaque ballon est inscrit dans un livre de fabrication, où se trouvent des rubriques pour le numéro de la chaudière, le numéro de l'opération, la date, le poids net et les indications relatives à la qualité du produit, comme, par exemple, la teneur en acétone déterminée comme il vient d'être dit.

Tous les ballons qui laissent séparer jusqu'à environ 8 p. 100 d'acétone sont rassemblés pour former une charge particulière ; tous les autres produits suivants avec une faible teneur en acétone, qui sont généralement miscibles à l'eau sans se troubler et offrent une teneur en acétone de 3 à 1 p. 100 et au-dessous, forment à leur tour un groupe particulier de produits, qui lors de la deuxième distillation permettent déjà d'obtenir du méthyle pur. L'essai pour acétone au moyen de la lessive de soude est en défaut, dès que la teneur en acétone descend au-dessous de 1 p. 100 et alors la miscibilité à l'eau et les indications de l'aréomètre servent à l'ouvrier pour se rendre compte de la marche de l'opération. A la fin de celle-ci, le distillatum perd sa miscibilité à l'eau et la richesse centésimale des produits rétrograde peu à peu.

Il sort alors de l'appareil des produits de queue tout à fait analogues à ceux que l'on obtient lors de la rectification de l'acétone brute, qui par conséquent donnent lieu à une séparation d'huiles lorsqu'on y ajoute de l'eau. Les dernières portions sortent laiteuses de l'appareil et se composent d'un mélange d'huile et d'eau analogue à une émulsion. La majeure partie de l'alcool allylique soluble dans l'eau, que renfermait l'esprit de bois brut, se trouve contenue dans ces portions de faible teneur centésimale, c'est-à-dire dans les fractions qui sortent de l'appareil au-dessous de 90 p. 100.

La première distillation fournit, par conséquent, surtout les fractions suivantes :

1° Produits de tête acétonifères avec 60-8 p. 100 d'acétone ;

2° Produits moyens riches acétonifères, miscibles à l'eau sans trouble et contenant de 7 à 1 p. 100 d'acétone ;

3° Produit moyen riche, non miscible avec l'eau sans trouble ;

4° Produits de queue allyliques au-dessous de 90 p. 100 ;

5° Produits de queue oléifères.

On fractionne dans des ballons, jusqu'à ce qu'on ait recueilli de chaque qualité des charges suffisantes pour le traitement ultérieur, c'est-à-dire pour la seconde rectification. Comme lors de la préparation de l'alcool méthylique pur il importe uniquement d'effectuer une séparation exacte et rationnelle des produits de distillation, on a très généralement l'habitude de recueillir ces derniers par petites fractions, et pour cela les ballons de verre sont encore les meilleurs récipients auxquels on puisse avoir recours. Chaque ballon reçoit une étiquette sur laquelle sont inscrits le numéro de l'appareil de rectification, et celui de l'opération courante effectuée dans cet appareil, ainsi que les poids nets. D'après ces nombres, ainsi que d'après les indications notées par l'ouvrier sur le livre de fabrication, on choisit et on rassemble parmi les produits de distillation de chaque jour les fractions qui offrent une composition suffisamment uniforme pour pouvoir être soumise à une rectification commune. Dans la rectification du méthyle, on a précisément pour principe de toujours mélanger ensemble les produits semblables, pour les traiter ensuite simultanément. Si l'on ne tient pas suffisamment compte de ce principe et si l'on forme les charges au hasard, on ne réussira que difficilement à

obtenir des rendements satisfaisants en méthyle. Dès qu'il s'est rassemblé une charge suffisante des différentes fractions, les ouvriers vont chercher dans le parc aux ballons les ballons qui, d'après les indications consignées sur le livre, renferment la fraction qui doit être traitée. Les produits riches en acétone (de 8 à 60 p. 100) obtenus à la première distillation sont soumis ensemble à la rectification. Pour cette opération, la charge est étendue de façon que pour 200 kilogrammes d'alcool il y ait 100 kilogrammes d'eau et on ajoute en outre à la charge de la chaudière une quantité d'acide sulfurique suffisante pour saturer les combinaisons ammoniacales et les bases pyridiques présentes et pour qu'il en reste encore un petit excès. A cause de cette addition d'acide, il est nécessaire d'effectuer la distillation dans des chaudières en cuivre ou en fer revêtues de plomb.

Esprit de bois pour dénaturation. — Cette distillation fournit un produit, dont la majeure partie est employée comme esprit de bois pour dénaturation.

Au début de l'opération, on ne donne que modérément de l'eau au condensateur et on n'en augmente l'afflux, on ne travaille par conséquent sous une certaine pression dans l'appareil, que lorsque le distillatum est limpide et miscible à l'eau en un liquide clair. Le troisième ballon a coutume d'offrir déjà une pureté suffisante, pour pouvoir être envoyé dans le réservoir à mélanges pour esprit de bois de dénaturation. Ici également, on se sert de la lessive de soude pour l'assortiment des ballons, et toutes les fractions qui sont miscibles à l'eau en un liquide clair et offrent une teneur en acétone de 5 à 80 p. 100 peuvent être mises ensemble. Pour reconnaître si la pureté des produits est suffisante, on a en outre recours à la coloration que l'esprit de bois prend lorsqu'on l'agite avec une lessive de soude, coloration qui ne doit pas être intense.

Les produits de la distillation sont envoyés dans le réservoir à mélanges pour alcool de dénaturation, tant qu'ils sont encore miscibles à l'eau presque sans trouble et qu'ils n'offrent pas une teneur trop faible en acétone, afin que la quantité totale du distillatum, mélangée avec les parties correspondantes des produits de queue,

n'ait pas une teneur en acétone inférieure à 30 p. 100 et soutienne encore l'épreuve de la miscibilité à l'eau prescrite par la loi.

L'administration allemande des contributions exige de l'esprit de bois pour dénaturation qu'il contienne au moins 30 p. 100 d'acétone (voy. les prescriptions relatives à l'essai, p. 300) et qu'en outre il offre une teneur totale de 90 p. 100 Tralles environ, mesurée à l'alcoomètre.

[En France, l'esprit de bois (*méthylène type Régie*) destiné à la dénaturation doit marquer 90° alcoométriques et contenir 25 p. 100 d'acétone et 5 p. 100 au plus des impuretés pyrogénées qui lui communiquent l'odeur vive et caractéristique des produits bruts de la distillation du bois (voy. p. 309).]

Il est tout à fait impossible de donner ici des indications encore plus détaillées sur l'assortiment, parce qu'il se fait différemment presque dans chaque fabrique et c'est l'affaire de l'expérience pratique de décider de quelle manière doivent être employés les produits des différentes rectifications. Le chef de fabrication attentif reconnaîtra au bout de peu de temps d'un travail méthodique quelles parties peuvent encore être traitées avantageusement pour alcool méthylique et quelles sont celles qui peuvent plus rationnellement être ajoutées à l'esprit de bois pour dénaturation. Mais il ne doit jamais perdre de vue qu'il doit fabriquer une quantité aussi grande que possible d'alcool méthylique et en outre purifier tous les produits de distillation obtenus dans cette fabrication, d'une façon au moins suffisante pour qu'ils puissent être mélangés à l'esprit de bois de dénaturation, sans que la qualité de ce dernier en souffre.

Méthyle pur. — Les portions qui, lors de la première distillation, offrent une teneur en acétone de 7 à 1 p. 100 et sont en majeure partie miscibles à l'eau sans trouble, constituent la matière première pour l'obtention de l'alcool méthylique pur. Après que l'on a rassemblé une charge correspondant à la capacité de la chaudière, ces ballons bien assortis sont chargés et lors de cette rectification on dilue le contenu de la cornue dans la

proportion de 1 : 2, par conséquent, en d'autres termes on fractionne l'alcool méthylique, en opérant sur une solution à 30 p. 100. On a reconnu que dans cette opération une addition de lessive de soude était avantageuse. Celle-ci semble surtout combiner les corps phénoliques encore présents et résinifier les produits aldéhydiques comme le furfurol, et éventuellement elle peut aussi dédoubler l'acétate d'amyle présent et exercer une action épuratrice d'une façon d'ailleurs inconnue. Les quantités de lessive de soude ajoutées sont très différentes dans les différentes fabriques et elles oscillent entre 1 et 3 p. 100, et naturellement la concentration de la lessive employée joue aussi un rôle important. Lors du fractionnement de cette qualité de charge, il est également nécessaire, au début de la distillation, de travailler autant que possible sans pression dans l'appareil, afin que l'acétone encore présente dans le contenu de la chaudière ne trouve pas d'obstacle à sa sortie, par suite d'un reflux trop intense.

Au début, la détermination de la qualité des produits de distillation est aussi effectuée par agitation avec une lessive de soude. Dès que cet essai ne permet pas de reconnaître, même après un long repos de l'échantillon agité, la présence d'acétone, on doit passer au dosage de celle-ci et avoir recours pour cela à la méthode de Messinger, qui est la meilleure pour essais en cours de fabrication. Cette méthode est décrite avec tous les détails nécessaires aux pages 293 et 307. Dès qu'on a tant soit peu de pratique, ces dosages ne sont plus nécessaires, car on reconnaît parfaitement les quantités d'acétone présentes lors de l'essai qualitatif à la quantité du précipité d'iodoforme qui prend naissance et l'on prend ses dispositions en conséquence. Dès que cet essai indique une teneur en acétone inférieure à 0,1 p. 100, on augmente l'afflux de l'eau au condensateur.

Vient ensuite un méthyle pur, qui satisfait aux exigences commerciales indiquées à la page 318, qui contient par conséquent moins de 0,1 p. 100 d'acétone, offre une limpidité parfaite, est neutre et a une odeur pure, et qui en outre soutient les épreuves de l'acide sulfurique, du permanganate et du brome, et celle du point d'ébullition. Dès que ce produit s'échappe de l'appareil, l'opération est menée à sa fin autant que possible dans les

mêmes conditions et les différents ballons sont ensuite essayés au point de vue de leur qualité.

Tous les produits qui soutiennent l'essai sont envoyés dans le réservoir à méthyle pur, tandis que les autres fractions retournent dans le travail, pour être, suivant leur qualité, soumises à de nouvelles rectifications avec des produits analogues provenant d'autres opérations. On continue ainsi, jusqu'à ce que finalement on obtienne d'une part comme produits du méthyle pur et de l'esprit de bois de dénaturation, et d'autre part comme résidu unique les huiles contenues dans l'esprit de bois brut.

Alcool allylique. — Nous venons de voir de quelle manière sont traités les produits riches en acétone de la première distillation de l'esprit de bois brut, ainsi que le produit moyen renfermant peu d'acétone. Entre ce dernier et le produit de queue, il apparaît ordinairement des produits qui ont encore une haute teneur centésimale, mais ne se mélangent pas avec l'eau sans se troubler ; ces produits sont également soumis séparément à une rectification, généralement avec addition d'une petite quantité d'acide sulfurique et on a alors la majeure partie sous forme de produits utilisables. Il ne reste que les produits de queue avec une teneur inférieure à 90 p. 100. Ces derniers contiennent comme élément important de l'alcool allylique. On exige de l'esprit de bois de dénaturation qu'il puisse décolorer une certaine quantité de solution de brome. Ce pouvoir décolorant est dû uniquement à une réaction de l'alcool allylique, qui forme avec le brome des produits d'addition. Les produits de queue sont dépouillés d'huile par lavage et ensuite soumis à une nouvelle rectification, généralement avec addition d'acide sulfurique. La rectification a pour but de donner aux produits de queue une forme telle que, mélangés aux fractions pour esprit de bois de dénaturation obtenues lors de la première rectification des produits de tête de l'esprit de bois brut, ils n'abaissent pas la force totale de ces fractions au-dessous de la concentration légale de 90 p. 100 environ et ne troublent pas la miscibilité à l'eau.

La rectification de ces produits de queue constitue une des opérations les plus désagréables de la rectification de l'esprit de bois,

parce que les ouvriers contractent le plus souvent des ophtalmies et doivent être changés fréquemment. Mais on peut faire disparaître à peu près ces inconvénients, en dirigeant au dehors le tube à air du réfrigérant et plaçant l'éprouvette également à l'extérieur. De celle-ci on ne fait pas couler le distillatum directement dans les ballons, mais on le dirige d'abord dans un récipient clos, qui est également pourvu d'un long tube pour la sortie de l'air.

Avec ce dispositif, l'ouvrier n'est incommodé et seulement très peu que pendant le transvasement. On peut aussi faire disparaître cet inconvénient en vidant le distillatum de ce récipient directement dans le réservoir collecteur au moyen d'air comprimé.

Le distillatum des produits de queue contenant de l'allyle marque environ 50 p. 100. Ce distillatum est dirigé dans un récipient, pour être ajouté de ce dernier aux fractions principales se trouvant dans un réservoir à mélanges, et destinées pour l'esprit de bois de dénaturation, et cette addition a lieu en proportions telles que le mélange total réponde aux conditions exigées par la loi relativement à la teneur en acétone et en allyle, à la miscibilité avec l'eau, à la couleur et à la concentration.

C'est ainsi qu'est ordinairement conduite la rectification de l'esprit de bois brut.

Esprit de bois anglais. — Mais dans quelques cas il s'agit aussi de préparer un troisième produit, qui est connu sous le nom d'*esprit de bois anglais*. Tandis que le méthyle pur, comme l'indique son nom, représente un alcool méthylique presque pur et l'esprit de bois de dénaturation allemand un mélange d'acétone, d'alcool méthylique et d'alcool allylique, l'esprit de bois dit anglais correspond à une composition moyenne d'un mélange des deux autres produits.

L'esprit de bois anglais est obtenu à la première rectification de l'esprit de bois brut, en ne retournant dans le travail que les fractions non miscibles à l'eau, qui doivent être de nouveau rectifiées, généralement avec addition d'acide sulfurique, jusqu'à obtention de la miscibilité sans trouble. D'après les conditions exigées de l'esprit de bois anglais, conditions qui sont exactement indiquées à la page 304, les éléments de l'esprit de bois brut doi-

vent rester presque tous dans le produit fini et il ne doit être éliminé que peu de méthyle.

Il résulte des indications qui précèdent que la fabrication de l'esprit de bois anglais est simple et qu'aussi, par suite de cela, le rendement des appareils et par conséquent de l'usine est relativement plus grand, lorsqu'on travaille pour esprit de bois de dénaturation anglais.

Marche générale de la fabrication. — Dans son ensemble la marche de la fabrication est à peu près la suivante (voy. les figures 57 et 58, p. 229). L'esprit de bois brut qui se trouve dans la cuve est envoyé à l'aide d'une pompe dans l'appareil à rectifier, où doit être effectuée la première rectification. La quantité de lait de chaux nécessaire est ajoutée à l'aide d'un élévateur. Les produits de distillation sont recueillis dans des ballons et ceux-ci sont transportés sur un emplacement spécial de la cour de la fabrique. Chaque chaudière a pour ses produits une place déterminée sur cet emplacement. Lorsqu'il s'est rassemblé un nombre de ballons suffisant pour composer une charge d'après les indications données précédemment, on commence la deuxième rectification et on continue à procéder ainsi, comme il a été dit plus haut. Tous les produits de distillation sont déposés et groupés par chaudière dans le parc aux ballons, et le chef de fabrication enlève chaque jour les ballons, qui doivent être retirés de la fabrication comme produits finis ou qui doivent être soumis à une nouvelle rectification, et il a soin de ne jamais mettre ensemble que des produits semblables. L'ouvrier reçoit un inventaire de ces ballons et il les retire du parc en les assortissant d'après les indications de cet inventaire. L'alcool méthylique pur est envoyé dans un bassin collecteur, les portions destinées pour l'esprit de bois de dénaturation sont également rassemblées dans un réservoir collecteur et il en est de même des produits de queue allyliques rectifiés, destinés aux mélanges.

Dès que les réservoirs sont pleins, on en écoule le contenu dans les vases d'expédition, qui consistent dans la plupart des cas en tonneaux en tôle étamée ou galvanisée de 500 à 600 litres de capacité. Lorsque le réservoir pour esprit de bois de dénaturation est

suffisamment plein, on en essaie la qualité, c'est-à-dire qu'on détermine sa teneur en acétone, sa concentration et son pouvoir décolorant pour le brome. Il y a en général plus d'acétone que ne l'exige la loi, la concentration a aussi coutume d'être plus élevée, tandis que le pouvoir décolorant pour le brome n'est jamais à un degré aussi élevé que celui qui est exigé par la loi, c'est-à-dire que la teneur en allyle est au-dessous de la teneur prescrite. Lorsqu'on a déterminé ces facteurs, on ajoute des fractions allyliques déjà mentionnées, se trouvant dans un réservoir placé à un niveau un peu plus élevé, la quantité convenable pour atteindre la limite maxima du degré permis, relativement au pouvoir décolorant pour le brome. On a coutume d'opérer sur de petites portions, et d'après le résultat de ces expériences on mélange à l'alcool de dénaturation les quantités convenables de fractions allyliques et ensuite la quantité d'eau suffisante pour que le produit ne sorte pas de la fabrique avec une force plus grande que celle qui est rigoureusement nécessaire. Lors de la dilution finale de l'esprit de bois de dénaturation, il ne faut pas manquer de veiller à l'exactitude de la teneur en acétone et au pouvoir décolorant pour le brome.

Comme en effectuant ce mélange on opère toujours sur d'assez grandes quantités, afin de livrer au commerce un produit aussi homogène que possible, et l'obtention d'un mélange tout à fait homogène avec de pareilles quantités de liquide, — 20 à 30 mètres cubes environ — n'est pas facile, on établit dans les vases à mélanges un agitateur mécanique. Des agitateurs à air ne sont pas convenables, parce que le soufflage de l'air occasionne des pertes, qui ne sont pas sans importance.

Afin que le chargement à nouveau des chaudières ait lieu aussi rapidement que possible, les différentes fractions à charger sont refoulées au moyen de pompes, pendant le fonctionnement de l'appareil qui devra recevoir une charge nouvelle, dans un réservoir placé à un niveau supérieur, et à cet effet on vide les ballons dans un petit réservoir en fer établi dans la terre et dont le contenu est pompé continuellement dans le réservoir supérieur.

Dès que la distillation est arrêtée et lorsqu'on a évacué de l'appareil l'eau résiduelle, on peut en un temps très court effectuer à l'aide de ce réservoir supérieur un nouveau chargement. Le pro-

duit de haute teneur centésimale est ensuite porté par addition d'eau à la dilution nécessaire. Comme avec les grandes charges que reçoivent les chaudières il faut pour la dilution des quantités d'eau considérables, dont le réchauffage coûte du temps et de la vapeur, dans les usines de rectification de grande et de moyenne importance on s'arrange de façon que toute l'eau de condensation s'écoulant des serpentins de chauffage des différents appareils se rende dans un réservoir particulier, et qu'ensuite, lors du chargement à nouveau des chaudières, cette eau chaude puisse être refoulée dans celles-ci pour la dilution des charges.

Le nombre des appareils à employer dépend en première ligne du rendement de la colonne. On a reconnu que dans la rectification de l'esprit de bois, le rendement qualitatif des appareils à colonne pour la fabrication du méthyle reste au-dessous du rendement des appareils à colonne de même grandeur dans la fabrication de l'alcool éthylique. On a déjà dit précédemment, à propos de ces appareils, qu'ils doivent être construits d'une façon irréprochable.

Lors de l'établissement d'une usine de rectification du méthyle, l'approvisionnement de l'eau nécessaire pour la réfrigération doit attirer l'attention d'une façon toute particulière, parce qu'une quantité d'eau de réfrigération insuffisante amène de très grandes perturbations dans le travail. Les quantités nécessaires de cette eau sont considérables; par appareil et par heure, avec un rendement horaire de 50 litres on consomme environ 3 mètres cubes d'eau. Il est également nécessaire, pour le fonctionnement régulier et uniforme d'une usine de rectification du méthyle, que celle-ci soit pourvue d'une installation de chaudières à vapeur suffisante, n'offrant que peu ou pas du tout de variations de pression. Les chaudières de Cornouailles se sont montrées les plus convenables.

Rendements. — Les rendements de la rectification dépendent naturellement de la nature de la matière première, et il y a toujours des différences entre les esprits de bois bruts allemand, américain et autrichien. Les différentes qualités elles-mêmes sont au contraire assez uniformes, surtout pour les grandes livraisons, et généralement il n'y a des différences que dans la teneur en

huiles, qui est tantôt plus grande, tantôt moins grande. Les principales pertes qui se produisent à la rectification sont représentées par ces huiles, et ces pertes se font surtout sentir lors de la première rectification de l'esprit de bois brut, dans laquelle on peut constater, par suite du déchet résultant des huiles, des pertes de 6 à 8 p. 100 et plus. Lors de la rectification suivante, des pertes de cette sorte ne peuvent plus naturellement se produire, il n'y a alors que les pertes normales de rectification que l'on constate aussi dans d'autres industries, lesquelles résultent de ce que les quantités d'eau relativement grandes restant dans la chaudière retiennent toujours quelques unités pour cent de l'alcool soumis à la rectification. Ces pertes ne sont pas grandes et avec un travail rationnellement conduit elles s'élèvent à 1 p. 100 environ. La perte totale, qui se produit pendant la rectification de l'esprit de bois brut et toutes les autres opérations jusqu'à l'obtention de méthyle pur ou d'esprit de bois de dénaturation, s'élève en grande moyenne à 12 p. 100, c'est-à-dire qu'il se perd, de 100 kilogrammes d'esprit de bois à 100 p. 100, 12 kilogrammes, de sorte qu'on obtient un rendement total de 88 kilogrammes qui se composent de 60 kilogrammes de méthyle pur à 99 p. 100 et d'environ 30 kilogrammes d'esprit de bois de dénaturation à 90 p. 100. De 100 kilogrammes d'esprit de bois à 100 p. 100, on peut, le travail étant rationnellement conduit, retirer comme rendement final jusqu'à 60 kilogrammes de méthyle pur et 33 kilogrammes d'esprit de bois de dénaturation.

Toutes les autres méthodes qui ont été proposées pour obtenir du méthyle pur, en évitant le travail toujours pénible de la rectification, ne se sont jusqu'à présent nulle part introduites dans la pratique, et dans les cas où l'on a tenté d'éliminer l'acétone par combinaison au moyen de substances chimiques, on a dû renoncer à ce procédé et l'on est revenu à la rectification. On réussit bien à éliminer la majeure partie de l'acétone à l'aide d'agents chimiques — par exemple, en mélangeant l'esprit de bois brut avec une lessive de soude, en vue de la séparation de l'acétone insoluble dans la lessive de soude, ou bien à l'aide du bisulfite de soude, ou du chlorure de chaux ou du sulfate de mercure ; mais avec tous ces procédés on n'a pas non plus la certitude de pro-

duire la séparation des dernières traces d'acétone, dont il importe précisément de débarrasser le produit, et il faut finalement avoir recours à la rectification pour éliminer sûrement ce qui reste encore d'acétone. Comme l'élimination de la *majeure partie* de l'acétone par rectification ne fait pas la moindre difficulté, il n'y a selon toute apparence aucun avantage à en éliminer la majeure partie par des agents chimiques, et le fait est que la plupart des usines de rectification du méthyle ont recours à la rectification systématique pour la préparation de l'alcool méthylique pur et n'ajoutent des substances chimiques que ce qui est nécessaire pour la préparation de produits neutres, pour combiner les huiles empyreumatiques et les phénols, et pour saponifier les éthers présents.

Si la rectification est effectuée systématiquement, avec les précautions nécessaires et par un distillateur expérimenté, et si l'on a soin en même temps de contrôler continuellement les produits de distillation, il n'y aucune difficulté à préparer d'une façon rationnelle un alcool méthylique pur avec des rendements satisfaisants.

On a bien aussi essayé fréquemment de supprimer l'emploi des ballons, mais cela n'est possible que lorsque le travail est en marche depuis quelque temps, et que l'on est fixé sur la façon la plus rationnelle d'utiliser les produits et, qu'en outre, par le maniement et le contrôle journalier de ces derniers on a trouvé des indices qui permettent à l'*ouvrier*, sans avoir recours à des essais compliqués, de diriger immédiatement les différentes fractions du tube d'écoulement du réfrigérant dans les réservoirs correspondants. Pour pouvoir opérer de cette façon, en tous cas très commode, il faut au distillateur une grande expérience pratique.

D. — Traitement du charbon de bois et briquettes.

Le charbon tel qu'il est fourni par la carbonisation du bois en bûches est un produit très facile à vendre sans aucune préparation. Mais avec ce charbon en gros morceaux on obtient toujours une certaine quantité de menus fragments, qui se produisent lors de l'extraction du charbon des cornues et lors du transport de ce dernier à l'extérieur de la fabrique. Ce charbon en petits morceaux

est peu apprécié en comparaison de celui qui est en gros morceaux, et les grandes usines de distillation du bois — car seules, ces usines disposent d'une quantité de menu charbon suffisante pour être traitée avantageusement — se voient souvent incitées à chercher à donner une plus grande valeur à ce produit. Ce à quoi jusqu'ici on est arrivé en transformant le charbon menu en briquettes (briquettes de charbon de bois), comme celles qui étaient fréquemment employées, par exemple, pour le chauffage des wagons de chemin de fer, et en général dans les cas où le charbon devait brûler lentement sans dégagement d'odeur ou de fumée.

Ces briquettes de charbon montèrent autrefois à un très haut prix, qui souvent s'élevait au double de celui du charbon naturel, et pour les usines de carbonisation du bois, qui étaient en position d'acheter à d'autres fabriques des déchets de charbon de bois, la préparation de ces briquettes était un travail très rémunérateur. La fabrication fut secondée par l'industrie de l'alcool, qui autrefois consommait de grandes quantités de charbon de bois pour la filtration de ses produits. Le charbon destiné à cet usage était préparé avec le charbon en gros morceaux ; ce dernier était d'abord concassé, puis séparé par tamisage de tous les fragments n'ayant pas une grosseur de grain déterminée, après quoi il était recuit. Cette fabrication donnait comme résidus une grande quantité de charbon n'ayant pas la grosseur de grain voulue, mais qui pouvait trouver emploi de la façon la plus avantageuse pour la préparation des briquettes de charbon de bois. Ces deux industries, la fabrication du charbon filtrant et la fabrication des briquettes étaient donc inséparables. Par suite des perfectionnements des appareils à raffiner l'alcool et des procédés de rectification, la consommation du charbon pour la filtration a considérablement diminué avec le temps, et d'un autre côté les nouveaux modes de chauffage des wagons supplantèrent peu à peu le chauffage primitif aux briquettes, et en peu de temps la consommation des briquettes par les chemins de fer allemands, ne s'éleva plus qu'à environ 300 wagons par an. Cette production de briquettes, le prix de celles-ci étant de 15 à 16,25 fr. les 100 kgr, était encore dans les dernières années une industrie très rémunératrice, mais

qui devint très peu lucrative, lorsque tout à coup, et il y a quelques années, on vit paraître sur le marché avec des briquettes la Société de dessiccation des drèches de Cassel, tombée depuis en faillite ; ces briquettes étant offertes au rabais, le prix tomba à 8,75 fr. environ et même plus bas, valeur qui n'offre plus au fabricant qu'un faible avantage, non en rapport avec les désagréments que comporte le travail extrêmement malpropre de la fabrication des briquettes. Comme on le sait, la Société de dessiccation des drèches chercha, ce qui avait déjà été fait si souvent en vain, à découvrir un procédé pour la carbonisation rationnelle des *déchets de bois*, et elle pensa atteindre le but désiré en achetant le brevet de Bergmann, mentionné précédemment (p. 118). On vit alors s'établir à de courts intervalles de nombreuses fabriques, qui cherchèrent à utiliser les déchets de bois d'après le brevet de Bergmann. Mais, peu de temps après la mise en pratique de ce procédé, on s'aperçut qu'on ne pouvait pas obtenir avec les déchets préalablement moulés en briquettes un charbon transportable, de sorte que la Société en question se trouva à la tête d'une masse énorme de charbon menu, que l'on dut d'abord chercher à utiliser. Ce produit semblait créé pour la préparation de briquettes pour chemins de fer, et il s'établit quelques fabriques qui se lancèrent dans cette production et amenèrent naturellement la chute des prix, qui même encore aujourd'hui ne se sont pas élevés, de sorte que pour l'instant toute cette fabrication est peu rémunératrice, et ne l'est même pas du tout, si du charbon de bois en gros morceaux doit d'abord être moulu.

La fabrication de ces briquettes de charbon de bois se distingue essentiellement de celle des briquettes de lignite ou de houille. Ces dernières sont préparées simplement par compression énergique du charbon pulvérisé, généralement sans additions, lorsque le bitume de ce dernier est suffisant pour l'agglomération. Les briquettes de charbon de bois reçoivent au contraire des additions, qui se composent principalement d'azotate de soude et d'empois d'amidon. Ce dernier a pour but de produire l'agglutination des particules charbonneuses, tandis que le rôle du salpêtre consiste uniquement à fournir de l'oxygène, afin que les briquettes de charbon de bois, conformément à leur destination particulière, puissent

sans apport d'air artificiel être brûlées sans fumée et sans odeur.

La fabrication est effectuée de la manière suivante : Le charbon de bois à traiter est tout d'abord pulvérisé et passé sur des tamis à secousses. Le produit tamisé est ensuite plus finement moulu dans des moulins offrant différentes dispositions. A la poudre de charbon de bois ainsi obtenue, on mélange, dans des machines à mélanges particulières, du salpêtre de soude et de l'empois d'amidon, et ensuite la masse est transportée dans des moulins à meules verticales, où s'achèvent la mouture et le mélange.

Après que le produit sortant des derniers moulins a été désagrégé au moyen d'un appareil à cylindres, il est envoyé aux presses à charbon de bois, qui exécutent la transformation en briquettes proprement dite. La grandeur de ces presses est très variable. Celles-ci fournissent ordinairement par jour environ 1 000 briquettes de 300 à 500 grammes. Les briquettes pressées sont enlevées (ordinairement par des jeunes filles) et entassées sur des wagonnets à étages, qui sont ensuite poussés dans des galeries, où a lieu la dessiccation des briquettes. Les wagonnets sont construits en fer plat et ont 1,5 mètre de longueur, 1 mètre de largeur et 1,3 mètre de hauteur. Ils sont pourvus de cinq tablettes superposées, faites de toile métallique ou de tôle perforée. Les briquettes sont entassées avec précaution sur ces tablettes, et elles sont ensuite amenées dans les galeries où doit être effectuée leur dessiccation. Ces galeries consistent en longs canaux en maçonnerie, fermés au moyen de portes aux deux extrémités et qui peuvent être chauffées à 50-70°, au moyen de tubes à ailettes creuses. On réunit ordinairement plusieurs de ces galeries en un système et on dessèche d'abord à basse température, pour arriver peu à peu à la température finale, en faisant passer successivement les wagonnets chargés de charbon d'une galerie dans l'autre. A droite et à gauche de ces galeries, se trouvent des rails et des plaques tournantes, pour faciliter le transport des wagonnets. Les galeries doivent être bien aérées, parce que par suite de l'accumulation des vapeurs aqueuses la dessiccation serait très lente. Il arrive fréquemment que le charbon s'enflamme, et naturellement on doit prendre toutes les précautions nécessaires pour éviter les incendies.

Les briquettes achevées sont essayées, afin de savoir si elles satisfont aux conditions exigées relativement à la durée de la combustion et au résidu de celle-ci (la cendre), et s'il en est ainsi, elles sont retirées des wagonnets pour être immédiatement entassées dans de petites caisses, dans lesquelles les briquettes sont expédiées par wagons. L'installation tout entière ressemble aux usines à briquettes de houille et de lignite et le rendement du travail dépend souvent de la disposition des machines employées.

Il a déjà été question précédemment (p. 120 et 122) de la préparation des briquettes de charbon de bois d'après les procédés d'Heidenstam et de Bühler; nous rappellerons seulement que ces sortes de briquettes ne reçoivent pas d'addition de salpêtre et d'empois d'amidon, que, par conséquent, elles se rapprochent plus par leur composition du charbon naturel. Mais on ne sait pas encore d'une façon positive s'il est possible de livrer ces briquettes à l'industrie à des prix raisonnables, et il serait seulement à désirer, au point de vue de l'utilisation rationnelle des déchets de charbon de bois, que ces briquettes répondissent aux espérances qu'on avait fondées sur elles.

CHAPITRE VIII

PARTIE ANALYTIQUE

Utilité de l'analyse. — Comme dans toutes les branches de la technologie chimique, la surveillance du travail et l'analyse des produits entrants et sortants a aussi donné dans la carbonisation du bois les meilleurs résultats. Tandis qu'autrefois la carbonisation du bois était effectuée d'une façon purement empirique, sans aucune direction scientifique, on a été conduit, afin de lutter contre la concurrence, à consacrer la plus grande attention aux rendements en produits fabriqués et à livrer ces produits eux-mêmes avec des qualités, qui ne permettent pas la concurrence, et dont les prix de revient soient réduits au minimum.

Ces conditions ont aussi ouvert au chimiste l'industrie de la carbonisation du bois, et les résultats qui en ont été la conséquence ont été si favorables que presque chaque usine possède actuellement un laboratoire, où des chimistes s'occupent des travaux analytiques qui peuvent être nécessaires pour l'industrie de la carbonisation du bois, ainsi que pour la transformation des produits de distillation en produits finis et demi finis.

Ces travaux, pour ce qui concerne les *matières premières*, sont effectués sur les substances suivantes :

A. 1. Bois.
2. Combustibles.
3. Chaux.
4. Acide sulfurique.
5. Huiles de graissage.

Indépendamment de ces matières premières, les *produits commerciaux* doivent, avant leur sortie de la fabrique être soumis à

un essai chimique relativement à leur qualité, et cet essai concerne surtout les produits suivants :

B. 1. Pyrolignite de chaux.
2. Vinaigre de bois.
3. Acétone.
4. Acide acétique.
5. Produits fournis par l'esprit de bois :
a. Esprit de bois brut.
b. Esprit de bois pour dénaturation.
c. Esprit de bois anglais.
d. Méthyle pur.

A. — Essai des matières premières.

L'examen chimique des matières premières énumérées en A ne s'étend qu'à l'essai de la chaux et de l'acide sulfurique, l'essai des combustibles et l'analyse chimique du bois n'étant pratiqués que peu fréquemment, et ne pouvant pas être considérés comme des analyses de contrôle à effectuer chaque jour.

Pour se rendre compte du rendement du bois en produits de distillation, un essai chimique n'est utile que s'il s'étend à la teneur en eau et en cellulose, mais cet essai n'est même que très peu profitable pour la pratique, parce qu'il est très difficile d'obtenir d'une quantité de bois en bûches entassé un échantillon moyen réellement bon. Pour apprécier le bois, il n'y a qu'un moyen, lequel consiste en une expérience de longues années avec l'inévitable apprentissage à ses dépens.

Quant à l'analyse des combustibles, elle doit, dans une usine dirigée rationnellement, être effectuée à l'occasion du contrôle des chaudières à vapeur ou de l'établissement d'un bilan calorifique de l'usine. Mais cette opération ne s'exécute qu'assez rarement, de sorte qu'elle ne peut pas être regardée comme travail usuel pour le laboratoire d'analyses d'une usine de distillation du bois, et il en est de même pour les gaz de la fumée. Bien que de pareils essais ne soient nécessaires que de temps en temps, afin d'éviter toute dissipation de combustibles et de se contenter de la quantité la plus faible possible, on ne rencontre que rarement

dans les laboratoires des usines de distillation du bois les dispositifs que nécessite la détermination du pouvoir calorifique des combustibles, et l'on préfère, par raison d'économie, faire faire ces analyses par des laboratoires qui se sont spécialisés dans ce genre de recherches, et les exécutent avec beaucoup moins de frais que si on les faisait soi-même. Pour cette raison et aussi pour éviter des développements inutiles, je m'abstiens de reproduire ici ces méthodes de recherches, au sujet desquelles on pourra d'ailleurs consulter les ouvrages spéciaux[1].

En dehors des matières lubrifiantes, dont l'essai est très rarement effectué dans le laboratoire des usines de carbonisation, il ne reste donc que la chaux et l'acide sulfurique qu'il soit nécessaire de soumettre à une épreuve analytique.

a. *Détermination de la valeur de la chaux.*

Dans la carbonisation du bois, la chaux caustique (CaO) est surtout employée pour la neutralisation du vinaigre de bois, en vue de la préparation de l'acétate de chaux gris. En outre, de petites quantités trouvent aussi emploi comme addition lors de la rectification de l'esprit de bois.

L'usage mentionné en premier lieu, qui est le plus important, exige naturellement une chaux caustique aussi pure que possible et celle-ci doit, en première ligne, être autant que possible exempte de magnésie, parce que la présence de cette dernière abaisse le rendement, 1 partie d'acide acétique fournissant environ 1,31 partie d'acétate de chaux, mais seulement 1,18 partie environ d'acétate de magnésie.

En outre, la chaux ne doit contenir que peu de *substances insolubles dans l'acide acétique*, comme l'argile et le sable, parce que ces substances, lors de la préparation de l'acétate de chaux, donnent lieu à des pertes sensibles en augmentant le résidu des presses et, par le lavage subséquent que nécessite ce dernier, elles occasionnent une dilution inutile, entraînant de plus grands frais d'évaporation.

[1] Voy. notamment F. Fischer. *Manuel pour l'essai des combustibles et le contrôle des appareils de chauffage*, édit. française par L. Gautier. Paris, Ch. Béranger.

On reconnaît déjà une grande teneur en magnésie ou en argile à la manière dont la chaux s'éteint avec l'eau, parce qu'elle donne une pâte maigre.

Comme ce phénomène permet très bien de se fixer relativement à la présence de la magnésie, et comme les éléments insolubles présents peuvent être facilement évalués en dissolvant un échantillon de chaux dans l'acide chlorhydrique étendu ou l'acide acétique, on se contente généralement de ces essais, auxquels la chaux est soumise avant le *détrempage*.

Lorsqu'on s'est assuré de l'absence d'impuretés grossières, on a ordinairement coutume d'effectuer encore, avec une certaine quantité de chaux éteinte avec de l'eau en proportion déterminée, un essai aréométrique à l'aide d'un aréomètre de Baumé et de contrôler d'après la table suivante la teneur en chaux.

DEGRÉS BAUMÉ	POIDS de 1 litre	CHAUX dans 1 litre	DEGRÉS BAUMÉ	POIDS de 1 litre	CHAUX dans 1 litre
	gr.	gr.		gr.	gr.
1	1 007	7,5	16	1 125	159
2	1 014	16,5	17	1 134	170
3	1 022	26	18	1 142	181
4	1 029	36	19	1 152	193
5	1 037	46	20	1 162	206
6	1 045	56	21	1 171	218
7	1 052	65	22	1 180	229
8	1 060	75	23	1 190	242
9	1 067	84	24	1 200	255
10	1 075	94	25	1 210	268
11	1 083	104	26	1 220	281
12	1 091	115	27	1 231	295
13	1 100	126	28	1 241	309
14	1 108	137	29	1 252	324
15	1 116	148	30	1 263	339

On pèse exactement 100-150 gr. de chaux caustique, on les éteint avec de l'eau, et dès que la chaux est réduite en une pâte molle, on la fait tomber, en s'aidant d'une fiole à jet, dans un ballon d'un litre et finalement on remplit le ballon jusqu'à la marque.

Après avoir bien agité le mélange, on en remplit une éprouvette pas trop étroite, on y plonge l'aréomètre et rapidement, avant qu'il ne se fasse un dépôt, on lit (à la température de 15°) le degré sur la tige de l'instrument.

A l'aide de cet essai, d'une exécution rapide, on reconnaîtra facilement une chaux impure, et on sera alors à même — si cela est nécessaire — d'effectuer un essai plus complet et plus précis

Analyse quantitative de la chaux. — Cette analyse comprend la détermination de la teneur en eau et des substances insolubles et le dosage volumétrique de l'oxyde de calcium et de l'oxyde de magnésium.

1. La *teneur en eau* est déterminée par chauffage au rouge faible dans un creuset de platine; mais il ne faut pas oublier que la différence de poids trouvée après calcination comprend, outre l'eau, les traces de matière organique qui pouvaient être présentes, ainsi que l'acide carbonique que la chaux pouvait encore contenir.

2. Pour déterminer les *substances insolubles*, on dissout 1 gr. de chaux caustique dans l'acide chlorhydrique, on lave le résidu et on le dessèche.

3. *Dosage volumétrique de l'oxyde de calcium et de l'oxyde de magnésium.* — On éteint 200 gr. d'un bon échantillon moyen de la chaux caustique, on verse dans un ballon d'un litre et on remplit celui-ci jusqu'au trait de jauge, puis on mesure du liquide 100 cm^3, que l'on étend à 500 cm^3 à l'aide d'une pipette, on prélève du nouveau liquide 25 cm^3 = 1 gr de chaux caustique et, en se servant de phénolphtaléine comme indicateur, on titre avec de l'acide chlorhydrique $\frac{n}{1}$, ajouté goutte à goutte, jusqu'à disparition de la couleur rose. A ce moment, le carbonate de chaux présent n'est pas encore attaqué, et il en est de même du carbonate de magnésie qui peut être présent.

Comme la magnésie se trouve presque toujours sous forme de carbonate de magnésium et que celui-ci se comporte comme le carbonate de calcium, le titrage acidimétrique de CaO, effectué comme il vient d'être dit, suffit dans presque tous les cas pour permettre d'apprécier la qualité de la chaux, parce que $CaCO^3$ et $MgCO^3$ ne sont pas titrés en même temps que CaO.

Dosage volumétrique du magnésium. — La teneur *exacte* en magnésium est déterminée par l'analyse pondérale, d'après la

méthode connue. Mais, pour le cas qui nous occupe, on peut aussi se servir avantageusement d'une méthode volumétrique, en déterminant d'abord l'alcalinité totale et ensuite, dans un deuxième échantillon, la teneur en chaux, d'après la méthode volumétrique de Mohr, et on procède à cet effet de la manière suivante : 25 cm³ d'un lait de chaux étendu à une teneur de 0,2 p. 100 de chaux environ sont mélangés dans un ballon gradué avec 25 cm³ d'acide oxalique $\frac{n}{10}$ et ensuite de l'ammoniaque est ajoutée goutte à goutte jusqu'à réaction faiblement alcaline. Cela fait, on chauffe à l'ébullition et lorsque le liquide s'est refroidi, on remplit le ballon jusqu'à la marque (200 cm³). Après avoir agité, on filtre sur un filtre sec ; 100 cm³ du liquide filtré limpide, préalablement additionnés de 10 cm³ environ d'acide sulfurique concentré, sont chauffés à 60° et ensuite titrés avec une solution de caméléon, dont on connaît la valeur par rapport à l'acide oxalique $\frac{n}{10}$ employé.

Les centimètres cubes de solution de permanganate de potassium exigés pour le titrage sont retranchés dans la proportion de leur valeur, des 25 cm³ d'acide oxalique $\frac{n}{10}$ employés et on trouve ensuite dans la différence la quantité d'acide oxalique combinée à la chaux : 1 cm³ d'acide oxalique $\frac{n}{10}$ = 0,0028 CaO.

Comme la teneur totale en CaO et MgO est déterminée par le titrage acidimétrique précédent, il suffit de retrancher la teneur en chaux déterminée d'après Mohr, pour connaître, d'après la différence, la teneur en *magnésium* de la chaux caustique soumise à l'essai.

b. *Détermination de la valeur de l'acide sulfurique.*

L'acide sulfurique ne trouve qu'un emploi très restreint dans le travail de la carbonisation du bois elle-même, mais il constitue une matière première importante pour la préparation de l'acide acétique d'après le procédé à l'acide sulfurique, et pour cet usage il doit avoir une concentration aussi grande que possible. Le contrôle de celle-ci, s'il s'agit d'acide *pur*, peut être très facilement effectué en déterminant exactement le poids spécifique de l'acide

et se servant des tables de LUNGE, ISLER et NAEF, que nous donnons plus loin (321 à 324).

Comme ces tables ne conviennent que pour l'acide sulfurique *pur*, elles ne sont pas directement applicables aux acides plus ou moins impurs du commerce, qui, par suite de la présence constante d'autres produits, surtout dans les acides très concentrés, généralement les seuls employés dans l'industrie de l'acide acétique, offrent un poids spécifique *plus élevé* que celui qui correspond à la véritable teneur en acide. On trouve donc toujours, en se servant des tables, une teneur en acide trop élevée. Pour cette raison et à cause des grandes différences que présentent les acides provenant des différentes fabriques, les tables, avec les acides impurs du commerce, ne peuvent servir que pour une première orientation.

En outre, les différences du poids spécifique avec des acides très concentrés sont généralement *très faibles*, de sorte que des *déterminations tout à fait exactes* du poids spécifique peuvent seules servir pour l'évaluation de la teneur en acide et c'est pour cela que les aréomètres de Baumé, généralement employés pour le contrôle de l'acide sulfurique, ne conviennent que pour le contrôle à l'intérieur de la fabrique.

La présence de SO^2, $PbSO^4$ et éventuellement d'oxydes de l'azote, contribue, comme celle de HSO^4, à l'accroissement du poids spécifique de l'acide du commerce.

Essai acidimétrique. — Pour l'acide sulfurique qui doit être employé dans la fabrication de l'acide acétique, tous les éléments fixes présents, comme $PbSO^4$, sont sans importance, et l'essentiel, pour se rendre compte de la valeur de l'acide, est de savoir combien il renferme d'acide capable de mettre en liberté l'acide acétique de l'acétate de chaux. Parmi les produits acides influençant le poids spécifique que peut contenir l'acide sulfurique et qui s'opposent à une évaluation aréométrique exacte de la valeur de l'acide soumis à l'essai, il n'y a guère que les oxydes de l'azote et l'acide sulfureux, et comme ces corps n'existent pas dans les acides très concentrés, un simple essai acidimétrique de l'acide du commerce est tout à fait suffisant pour se rendre compte de la

valeur de l'acide sulfurique destiné à la fabrication de l'acide acétique.

Dans un vase en verre fermé, on pèse 2-3 gr. d'acide sulfurique, on verse ensuite l'acide avec précaution dans une capsule en porcelaine ou en platine, en ayant soin d'entraîner l'acide resté adhérent au vase à l'aide de la fiole à jet et on laisse refroidir, après quoi on titre avec une solution de soude (NaOH) $\frac{n}{1}$, en employant l'orange de méthyle, qui n'indique que H^2SO^4.

On trouve ainsi la teneur réelle de l'acide du commerce en H^2SO^4.

Tout acide entrant doit être soumis à cette analyse, et suivant le résultat de celle-ci on détermine la quantité d'acide sulfurique nécessaire pour la décomposition de 100 kg. d'acétate de chaux.

B. — Analyse des produits fabriqués.

a. *Essai de l'acétate de chaux.*

Tandis que dans les usines de distillation du bois l'acétate de chaux est essayé comme produit commercial sortant, on en détermine analytiquement la valeur comme matière première dans les fabriques d'acide acétique et d'acétone, qui l'achètent avec une teneur déterminée.

Comme on l'a déjà dit précédemment, la majeure partie de l'acétate de chaux traité pour acide acétique et acétone est importée d'Amérique en Allemagne. La production américaine tout entière se trouve en une seule main, ou du moins se rassemble dans cette main pour la vente. Les achats sont naturellement basés sur une teneur déterminée, qui s'élève pour l'acétate américain à environ 82-84 p. 100 d'acétate de chaux pur, et les vendeurs américains se règlent sur l'analyse de Stillwell et Gladding.

Cette analyse est basée sur la méthode par distillation de Fresenius, qui permet de doser exactement tous les acides gras volatils (acide acétique, ainsi que les petites quantités d'acide propionique et butyrique contenues dans l'acétate de chaux).

La méthode consiste à décomposer l'acétate de chaux au moyen d'un excès d'acide phosphorique et à expulser à l'aide de vapeur d'eau les acides volatils devenus libres. Dans le distillatum, dont le volume est connu, l'acide acétique est ensuite déterminé par l'acidimétrie.

Essai d'après Fresenius. — Pour effectuer l'analyse, il faut tout d'abord se procurer un bon échantillon moyen de l'acétate de chaux. Pendant la *fabrication* de l'acétate de chaux, c'est-à-dire dans l'usine de carbonisation elle-même, cela n'offre pas la moindre difficulté, l'ouvrier n'ayant besoin que de déposer, dans un vase en verre fermé disposé d'avance pour cela, un échantillon de chaque lot d'acétate qui vient d'être torréfié et mis en sacs pour être ensuite expédié. Dès que la charge d'un wagon est sortie de l'usine, le contenu de ce vase passe au laboratoire pour y être essayé.

Pour les fabriques d'acide acétique et d'acétone qui achètent l'acétate de chaux en sacs de 60 à 70 kg. nets, une prise d'échantillon présente beaucoup plus de difficultés.

Dans ces fabriques l'acétate de chaux est emmagasiné dans les sacs et ceux-ci ne sont vidés que lorsque les appareils sont chargés de leur contenu. Mais — pour ne pas laisser passer les délais de réclamation — on ne peut pas attendre aussi longtemps pour effectuer l'analyse et d'un autre côté il est tout à fait impossible d'ouvrir chaque sac pour prélever un échantillon de son contenu.

C'est pour cela que l'on procède à la prise d'échantillon de la manière suivante : A l'aide d'un tube de laiton d'environ 15 mm. de diamètre intérieur (analogue à un perce-bouchon), affilé inférieurement et muni supérieurement d'une poignée, on pénètre dans le sac en le perçant — le mieux de haut en bas — et on enfonce cette sonde aussi loin que possible. On retire ensuite celle-ci et on fait tomber la matière qui se trouve dans sa partie inférieure dans le vase de verre destiné à contenir l'échantillon. Il est nécessaire de prendre l'échantillon à l'intérieur du sac, parce qu'on peut avoir placé avec intention dans les parties supérieures ou inférieures une matière de meilleure qualité que dans le reste du sac. Les parties extérieures latérales sont souvent un

peu humides par suite de la pluie, etc., qui a pu tomber sur les sacs et c'est pour cela qu'elle ne conviennent pas pour fournir un bon échantillon moyen.

Suivant la quantité absolue des sacs d'acétate de chaux apportés à l'usine, on prend de cette façon à l'aide de la sonde, tous les cinq ou même dix sacs, un échantillon que l'on recueille dans un vase fermé. Si la quantité n'est pas trop grande, on fait pulvériser les échantillons dans un mortier ordinaire en fer, afin d'obtenir une masse homogène ; avec 2-3 kg. d'échantillons, ce travail peut être exécuté en 10 minutes environ.

Pour effectuer l'analyse, on choisit un petit ballon à fractionnement de 200 cm³ environ de capacité et on le fait communiquer (au moyen de tubes de verre) d'une part avec un réfrigérant de Liebig et d'autre part avec un vase en verre ou en cuivre servant pour dégager de la vapeur d'eau directe ; le tube abducteur de la vapeur, au moyen duquel ce dernier vase est mis en communication avec le ballon, descend jusqu'au fond de celui-ci. Le vase fournissant la vapeur est muni d'un tube de sûreté de 2 m. de hauteur environ, afin de pouvoir produire de la vapeur sous une certaine tension. Le ballon où doit avoir lieu la décomposition est placé lui-même sur une toile métallique simple ou mieux sur une toile d'amiante. Il est chauffé à l'aide d'un brûleur de Bunsen avec couronnement.

Lorsque tout est convenablement préparé (on peut même dès maintenant commencer à chauffer l'eau destinée à la production de la vapeur), on débarrasse le ballon de ses tubes de communication et dans son col on introduit une douille formée de papier roulé sur un morceau de bois rond et qui a pour but, lors de l'introduction de l'acétate de chaux dans le ballon, d'empêcher le col de celui-ci d'être sali et en même temps d'éviter une perte éventuelle.

Maintenant, à l'aide d'une petite balance à main on pèse approximativement 5 gr. de l'acétate de chaux, que l'on verse dans une petite nacelle en aluminium, dont la tare est connue, et ensuite on détermine le poids exact, qui généralement ne diffère que de quelques centigrammes de la première pesée, de sorte que pour la fabrication une pesée avec une balance à main sensible est

habituellement suffisante. Maintenant, en s'aidant d'un pinceau, on fait tomber l'acétate de chaux, au moyen de la douille en papier, dans le ballon placé verticalement, et, tenant la nacelle de la main gauche et une fiole à jet de la main droite (l'inverse est sans inconvénient sur le résultat de l'analyse), on fait tomber dans le ballon le sel qui peut être resté adhérent à la nacelle et à la douille de papier, en employant pour cela environ 50 cm³ d'eau ; cela fait, on remet le ballon à sa place dans l'appareil, puis avec une pipette on y fait couler environ 50 cm³ d'acide phosphorique pur à 1,2 de densité, en prenant soin de ne pas toucher le tube de communication avec l'acide; on fait ensuite tournoyer le ballon plusieurs fois, afin de bien mélanger son contenu et on établit la communication avec le vase où la vapeur est produite, en plaçant sur le tube adducteur de celle-ci un robinet à pince permettant d'arrêter ou de régler l'afflux de la vapeur.

Après avoir placé à l'extrémité du réfrigérant un ballon jaugé de 250 cm³, afin de recueillir le produit de la distillation, on commence à chauffer avec précaution — d'abord sans introduction de vapeur directe, parce qu'au début le contenu du ballon a de la tendance à déborder.

Dès que la distillation est en train, on peut chauffer plus rapidement et ne réduire la flamme que lorsque le résidu commence à devenir épais. On continue le chauffage avec précaution jusqu'à ce que le contenu du ballon commence à écumer, ce qui indique que toute l'eau est vaporisée. Maintenant, on laisse un peu refroidir et on fait ensuite arriver de la vapeur directe, mais en continuant de chauffer encore le ballon, afin d'éviter des condensations. On distille environ 150-200 cm³ et ensuite on interrompt l'opération. Le volume du distillatum est complété à 250 cm³ et on essaie si ce dernier renferme de l'acide chlorhydrique. Le nitrate d'argent donnera lieu le plus souvent à un léger trouble, duquel on n'a pas à se préoccuper — parce qu'il est sans importance. Si l'on a assisté à l'opération tout entière, il est naturellement inutile de faire un essai pour acide phosphorique; si au contraire on n'a pu rester pendant tout le temps qu'a duré l'opération, on n'est pas sûr si une projection du contenu du ballon ne s'est

pas produite, ce dont on s'assure par un essai pour acide phosphorique.

Si les deux acides ne sont pas présents, on mesure 50 cm³ du distillatum à l'aide d'une pipette et on les titre avec une solution de soude (NaOH) $\frac{n}{1}$, en se servant de phénolphtaléine comme indicateur.

Si n = le nombre des centimètres cubes de NaOH $\frac{n}{1}$ employés pour les 50 cm³ du distillatum (de 250 cm³) et si p = la quantité d'acétate de chaux soumise à la distillation, on trouve la teneur centésimale en acétate de calcium du produit essayé d'après la formule suivante :

$$\frac{0{,}395 \times n}{p} = \text{teneur centésimale en acétate de calcium.}$$

Le nombre constant 0,395 se compose de la quantité d'acétate de chaux correspondant à 1 cm³ de NaOH $\frac{n}{1}$,

$$1 \text{ cm}^3 \text{ NaOH } \frac{n}{1} = 0{,}079 \text{ gr. d'acétate de calcium,}$$

multipliée par le nombre représentant la fraction du distillatum prise pour le titrage, par conséquent dans notre cas $\frac{250}{50} = 5$, de sorte que l'on a :

$$1 \text{ cm}^3 \text{ NaOH } \frac{n}{1} = 0{,}079 \times 5 = 0{,}395 \text{ gr.}$$

d'acétate de chaux dans le titrage de 1/5 du distillatum total.

Scientifiquement, cette méthode d'analyse n'est pas exempte de reproches, car on titre avec l'acide acétique les homologues présents ; il n'y a cependant actuellement à la disposition des chimistes des usines de carbonisation et des fabriques d'acide acétique ou d'acétone aucune méthode qui permette de déterminer sûrement ces acides étrangers.

On travaillerait, paraît-il, en ce moment, à la solution de cette question, et l'industrie de la carbonisation du bois serait en tout cas très satisfaite d'avoir à sa disposition une méthode d'analyse pas trop compliquée et par conséquent d'une exécution rapide.

Jusqu'à ce qu'il en soit ainsi, on continuera à titrer comme

acide acétique, en même temps que celui-ci, les acides étrangers (dont la quantité n'est pas sans une certaine importance), d'autant plus qu'on peut très bien se demander si les vendeurs consentiraient un marché sur la base d'une *teneur déterminée en acide acétique*, sans exiger une notable augmentation de prix du produit.

Il serait certainement agréable pour les acheteurs d'avoir sous la main une pareille méthode, afin de pouvoir distinguer les bons et les mauvais produits et de pouvoir les payer suivant leur valeur réelle.

La détermination de la valeur de l'acétate de soude, ainsi que de ses dissolutions et le dosage de l'acide acétique dans la solution d'acétate de chaux, que l'on doit effectuer fréquemment pour le contrôle de la fabrication, seront pratiqués d'une façon tout à fait analogue, seulement avec les solutions, par suite de la présence d'eau, on n'a pas besoin de distiller avec de la vapeur directe. Une seule distillation avec addition de la quantité convenable d'acide phosphorique est suffisante.

Pour la détermination des teneurs des dissolutions des deux sels, on se contente dans la fabrication des tables suivantes, qui toutefois se rapportent aux sels *purs*.

Poids spécifiques et teneur centésimale des solutions d'acétate de chaux, rapportés au sel anhydre :

ACÉTATE DE CHAUX p. 100.	POIDS SPÉCIFIQUE	ACÉTATE DE CHAUX p. 100.	POIDS SPÉCIFIQUE
1	1,0066	16	1,0708
2	1,0132	17	1,0750
3	1,0198	18	1,0792
4	1,0264	19	1,0834
5	1,0330	20	1,0874
6	1,0362	21	1,0925
7	1,0394	22	1,0996
8	1,0426	23	1,1027
9	1,0458	24	1,1078
10	1,0492	25	1,1130
11	1,0527	26	1,1189
12	1,0562	27	1,1248
13	1,0597	28	1,1307
14	1,0632	29	1,1366
15	1,0666	30	1,1426

Poids spécifiques et teneur centésimale des solutions d'acétate de soude, rapportés au sel anhydre :

ACÉTATE DE SOUDE p. 100.	POIDS SPÉCIFIQUE	ACÉTATE DE SOUDE p. 100.	POIDS SPÉCIFIQUE
1	1,0058	16	1,0856
2	1,0116	17	1,0910
3	1,0174	18	1,0966
4	1,0232	19	1,1018
5	1,0292	20	1.1074
6	1,0341	21	1,1134
7	1,0370	22	1,1194
8	1,0439	23	1,1254
9	1,0488	24	1,1314
10	1,0538	25	1,1374
11	1,0591	26	1,1440
12	1,0644	27	1,1506
13	1,0697	28	1,1572
14	1,0750	29	1,1638
15	1,0802	30	1,1706

b. *Analyse technique du vinaigre de bois brut.*

Le contrôle de la fabrication, les clôtures d'inventaire, etc., rendent nécessaire la détermination de la teneur en acide acétique et en esprit de bois du vinaigre de bois brut, qui ne joue que le rôle d'un produit demi-fini.

Une certaine quantité de ce produit, mais peu importante, est aussi livrée au commerce pour les usages pharmaceutiques, et la pharmacopée germanique connaît deux sortes différentes de vinaigres de bois.

1. Le *vinaigre de bois brut*, dont la teneur en acide acétique doit être égale à 6 p. 100.

2. Le *vinaigre de bois rectifié*, qui doit avoir la même concentration.

Pour obtenir le premier produit, on débarrasse le vinaigre de bois brut de l'esprit de bois qu'il renferme, et ensuite on étend le résidu de la distillation avec de l'eau, de façon qu'il ait une teneur en acide égale à 6 p. 100.

Pour préparer le vinaigre de bois rectifié, on distille simplement le vinaigre de bois restant après l'expulsion de l'alcool méthylique

et le produit ainsi obtenu, qui se présente sous l'aspect d'un liquide jaune clair, est ensuite ramené à une teneur de 6 p. 100 en acide acétique.

Titrage direct du vinaigre de bois. — Ce titrage peut être très facilement effectué avec le vinaigre de bois rectifié clair (produit 2), en se servant pour cette opération d'une solution de soude (NaOH) $\frac{n}{1}$, avec la phénolphtaléine comme indicateur, et comptant pour

$$1\text{cm}^3\ \text{NaOH}\ \frac{n}{1} = 0{,}06\ \text{gr.}\ \text{CH}^3\text{COOH}.$$

Avec ce vinaigre de bois, le virage est très net ; mais il l'est moins lors du titrage du vinaigre de bois brut chargé de goudron, de sorte que sans dilution on ne voit pas le virage se produire ou il est au moins très incertain. Les vinaigres de bois bruts doivent donc être étendus dans la proportion de 1 : 10 au moins et du vinaigre ainsi dilué on doit prendre pour l'analyse 10 cm³, que l'on titre avec une solution de soude (NaOH) $\frac{n}{10}$, et dans ce cas on compte naturellement pour :

$$1\text{cm}^3\ \text{NaOH}\ \frac{n}{10} = 0{,}006\ \text{gr.}\ \text{CH}^3\text{COOH}.$$

Même avec cette dilution, si le vinaigre de bois essayé offre une teneur élevée en pyrocathéchine, qui donne avec la soude caustique des colorations intenses, et en produits analogues, on est souvent obligé pour arriver au but d'avoir recours à l'analyse à la touche.

On titre alors également avec une solution de soude (NaOH) $\frac{n}{10}$ et on reconnaît la fin de la réaction, en prélevant des gouttelettes du liquide et les faisant réagir de la façon ordinaire avec de la phénolphtaléine ou du papier de tournesol.

Dans ce titrage direct de l'esprit de bois brut, avec un alcali, on titre aussi naturellement d'autres produits (acides du goudron, phénols, etc.), de sorte qu'en comptant 0,06 gr. CH³COOH pour 1 cm³ NaOH $\frac{n}{1}$ on trouve des résultats certainement faux, c'est-à-dire trop élevés.

Titrage après la distillation. — Comme on l'a déjà dit précédemment, il est convenable, lors de clôtures d'inventaire, etc., d'essayer le vinaigre de bois brut qui se trouve en magasin au point de vue des rendements en acétate de chaux et esprit de bois qu'il fournira lors de son traitement ultérieur.

Si l'on voulait déterminer la teneur en acide acétique du vinaigre de bois par titrage direct pour calculer avec le nombre trouvé le rendement éventuel en pyrolignite de chaux, on obtiendrait des chiffres trop élevés, parce qu'on titre en même temps tous les autres produits du goudron se combinant avec l'alcali. Ces produits restent en majeure partie dans le résidu de goudron, lors du traitement du vinaigre de bois dans le système à trois chaudières. Pour déterminer exactement la teneur en acide acétique ou plutôt la somme des acides volatils passant à la distillation et se saturant avec la chaux, il est nécessaire de distiller le vinaigre de bois brut avant le titrage et de ne titrer que le distillatum.

A cet effet, on verse 100 cm³ de vinaigre de bois brut dans une cornue (ou un ballon à fractionnement), qui est mise en communication avec un réfrigérant de Liebig et placée dans un bain d'huile où plonge un thermomètre. Maintenant, on distille le vinaigre de bois en recueillant le produit dans un petit ballon jaugé de 150 cm³ et chauffant peu à peu le bain d'huile à 140°, c'est-à-dire à la température finale (mesurée dans le résidu de goudron) lors de la distillation en grand. On chauffe à cette température jusqu'à ce qu'il ne passe plus rien, et alors il se trouve dans la cornue (ou le ballon) comme résidu 10 cm³ environ de goudron, mais contenant encore de l'acide acétique, qui en grand est en majeure partie séparé par distillations répétées avec de nouvelles charges de vinaigre de bois brut. Pour faire passer aussi dans le distillatum ces derniers restes d'acide acétique, on ajoute 50 cm³ d'eau et on continue la distillation comme précédemment.

On ajoute au distillatum, dans le petit ballon où il a été recueilli, la quantité d'eau suffisante pour amener le volume à 150 cm³ et l'on en titre 25 cm³ avec la solution de soude $\frac{n}{1}$.

En observant les proportions indiquées, on trouve la quantité d'acétate de chaux gris à 82-84 p. 100 que pourra donner

1 litre de vinaigre de bois, à l'aide de la formule suivante :

$n \times 5,7804 =$ gr. d'acétate de chaux gris à 82-84 p. 100 par l. de vinaigre de bois,

dans laquelle, $n =$ les centimètres cubes de NaOH $\frac{n}{1}$ employés pour le titrage.

On peut ainsi trouver la teneur exacte en acide acétique et calculer à l'aide de cette teneur avec une assez grande certitude le rendement en acétate de chaux, mais il faut aussi, pour la fixation de la valeur du vinaigre brut, déterminer la teneur en esprit de bois. Cette détermination ne peut pas être effectuée avec des quantités aussi faibles de vinaigre de bois, il faut opérer sur 1 litre au moins de ce liquide.

Dans un ballon de verre sphérique de 1 litre 1/2 de capacité environ, on mesure exactement 1 litre de vinaigre de bois brut et chauffant au bain d'huile on sépare par distillation le vinaigre de bois, mais sans distiller une seconde fois avec de l'eau. Avec un lait de chaux clair ou même avec une lessive de soude, on neutralise le distillatum et après cela on distille ce dernier, jusqu'à ce que le thermomètre suspendu dans le ballon et plongeant dans la vapeur marque 100°, de façon que l'on soit sûr d'avoir expulsé tout l'esprit de bois. Mais le nouveau distillatum est encore trop faible pour pouvoir être essayé avec quelque certitude par voie alcoométrique. C'est pour cela qu'on répète l'opération comme précédemment, puis on mesure le volume du distillation, on en refroidit une partie à 150°, on en détermine le poids spécifique à l'aide d'une balance de Mohr ou de Westphal, et avec le poids spécifique trouvé on calcule à l'aide d'une table la teneur en alcool méthylique.

Admettons qu'à la fin des trois distillations on ait obtenu 400 cm³ de distillatum ayant un poids spécifique égal à 0,9884 à 15°. D'après la table de Windisch, ce mombre indique que le distillatum contient *7 p. 100 en poids d'alcool.* Mais comme nous ne connaissons que le volume du distillatum, nous calculons le poids absolu en multipliant le volume par le poids spécifique et nous trouvons que 400 cm³ de notre distillatum avec un poids spécifique de 0,9884 pèsent $400 \times 0,9884 = 395,36$ gr. Par conséquent, avec une teneur du distillatum de 7 p. 100 d'alcool on a obtenu :

$$\frac{395,36 \times 7}{100} = 27,67 \text{ gr.}$$

d'esprit de bois à 100 p. 100 = 34,55 gr. d'esprit de bois à 80 p. 100 et cela avec 1 litre de vinaigre de bois.

Ces distillations répétées ne manquent pas naturellement de donner lieu à des pertes, qui d'ailleurs se produisent aussi dans le travail en grand, de sorte que les nombres obtenus dans le laboratoire et dans la fabrique sont sensiblement égaux.

Relativement à l'emploi de tables destinées à l'alcool éthylique pour l'essai de l'esprit de bois composé d'alcool méthylique, d'acétone, d'alcool allylique et d'autres produits analogues, voyez plus loin.

c. *Essai de l'acétone.*

Comme on l'a déjà dit à propos de la fabrication de l'acétone, celle-ci est surtout employée pour la préparation de certaines sortes de poudres de guerre, usage pour lequel elle doit avoir une très grande pureté. L'industrie du celluloïd et certaines branches de l'industrie chimique (par exemple, la fabrication de l'ionone, de l'iodoforme, du chloroforme, etc.) consomment aussi une certaine quantité d'acétone. Toutes ces industries sont d'habitude un peu moins exigeantes relativement à la pureté de ce produit ; elles demandent, il est vrai, une acétone très pure, mais elles n'exigent pas généralement qu'elle soutienne l'épreuve du permanganate pendant trente minutes, suivant la prescription anglaise. Pour ces sortes, on se contente de cinq minutes et on a ainsi l'avantage d'être en possession d'une acétone très bien rectifiée.

Les essais sont pratiqués d'après les instructions données par les fabriques de soude allemandes et austro-hongroises, qui sont à peu près les mêmes que celles des fabriques françaises ; mais lorsqu'il s'agit de livraisons pour l'Angleterre, on procède naturellement d'après les prescriptions anglaises. Les deux méthodes d'essai sont décrites plus loin.

Relativement à la pratique de ces essais, il n'y a rien de particulier à dire ; cependant, pour ce qui concerne le dosage iodométrique de l'acétone d'après Messinger, de même que pour ce qui regarde la détermination du point d'ébullition, nous renverrons aux opérations correspondantes, qui sont décrites avec détails, à propos de l'essai de l'esprit de bois, aux pages 293, 301 et 307.

Essai de l'acétone d'après le mode allemand.

1. L'acétone doit être incolore et limpide.

2. Elle doit pouvoir se mélanger avec l'eau distillée en toutes proportions ; le mélange ne doit se troubler ni immédiatement, ni au bout d'un long temps, il ne doit pas non plus donner un précipité.

3. L'acétone doit être complètement neutre.

10 cm³ d'acétone ne doivent pas être rougis par quelques gouttes de phénolphtaléine. Après addition de 1 cm³ de solution normale décime de potasse, il doit cependant se produire une coloration rouge très nette. L'acétone ne doit pas être troublée par une solution de bichlorure de mercure.

4. L'acétone doit, à la température de 15°, marquer au moins 98,5 p. 100 au thermoalcoomètre.

5. L'acétone ne doit pas contenir plus de 0,1 p. 100 d'aldéhyde. L'essai relatif à l'aldéhyde est basé sur la réduction d'une solution d'argent, que l'on prépare en dissolvant dans l'eau distillée 3 gr. d'azotate d'argent cristallisé, 3 gr. de soude caustique et 20 gr. d'ammoniaque (à 0,9 de densité environ) et ajoutant ensuite la quantité d'eau nécessaire pour faire le volume de 100 cm³.

10 cm³ de l'acétone à essayer sont mélangés avec 10 cm³ d'eau distillée et 2 cm³ de la solution d'argent, et abandonnés au repos pendant un quart d'heure dans l'obscurité, le vase étant couvert. Au bout de ce temps, on recherche, à l'aide d'une solution étendue de sulfure d'ammonium aussi limpide que possible, s'il y a encore de l'argent en excès dans le liquide séparé par décantation de l'argent réduit. Si la teneur en aldéhyde s'élève à plus de 0,1 p. 100, il y a encore de l'argent, dont la présence est décelée par un précipité brun noir ou un trouble brun du liquide.

6. A la distillation, il doit passer au moins 95 p. 100 jusqu'à la température de 58°.

7. La détermination iodométrique de la teneur en acétone pure ne doit pas donner moins de 98 p. 100.

Le dosage iodométrique de l'acétone est effectué de la manière suivante :

On pèse 2 gr. de l'acétone à essayer, et on étend à un demi-litre; de cette dissolution on introduit 10 cm³ dans un ballon de verre, on mélange avec 25 cm³ de lessive de soude normale, puis en agitant on ajoute 50 cm³ de solution d'iode normale décime et on laisse ensuite reposer pendant 15-20 minutes, en ayant soin d'agiter fréquemment. Pour décomposer les sels d'iode en excès, on emploie un excès d'acide sulfurique normal (26 cm³), après quoi la couleur du liquide passe au brun. L'iode séparé est titré avec une solution normale d'hyposulfite de sodium, jusqu'à ce que la liqueur soit décolorée. Mais comme la réaction finale n'est pas très nette, on ajoute un peu de solution d'empois d'amidon et, on retitre avec une solution d'iode normale décime l'hyposulfite de sodium qui peut avoir été employé en excès.

Pour le calcul, il faut se rappeler qu'une molécule d'acétone est transformée en une molécule d'iodoforme par six atomes d'iode.

Essai de l'acétone d'après le mode anglais.

1. L'acétone ne doit pas avoir, à la température de 60° F., un poids spécifique supérieur à 0,800. Mélangée avec de l'eau, elle ne doit pas se troubler et, évaporée à 138° F., elle ne doit pas laisser de résidu. A la distillation, il doit passer les quatre cinquièmes du volume du liquide traité à une température ne dépassant pas 138°F. Le résidu de cette distillation ne doit pas, outre l'acétone, contenir un élément qui ne soit pas un produit secondaire provenant de la préparation de l'acétone.

2. 1 cm³ d'une solution de permanganate de potassium à 1/10 p. 100 ajouté, à la température de 60° F., à 100 cm³ d'acétone, doit donner un liquide ne se décolorant pas, à l'abri de la lumière, avant 30 minutes au moins.

3. L'acétone analysée d'après la méthode suivante, ne doit pas donner, plus de 0,005 p. 100 d'acide, calculé à l'état d'acide acétique.

50 cm³ de l'échantillon, étendus avec 50 cm³ d'eau distillée, sont titrés avec addition de 2 cm³ de solution de phénolphtaléine comme indicateur (1 gr. dissous dans 1 000 cm³ d'alcool à 50 p. 100), au moyen d'une solution $\frac{n}{100}$ d'hydroxyde de sodium.

d. *Analyse de l'acide acétique.*

D'après la description de la fabrication de l'acide acétique donnée précédemment, nous savons que l'on obtient trois sortes principales d'acides acétiques, qui doivent être soumises à un essai :

I. L'acide acétique brut ;
II. L'acide acétique industriel;
III. L'acide acétique cristillisable et l'essence de vinaigre.

I. — Acide acétique brut

La composition de l'acide acétique brut diffère suivant qu'il a été préparé par le procédé à l'acide chlorhydrique, par le procédé ordinaire à l'acide sulfurique ou par le procédé à l'acide sulfurique avec emploi du vide (procédé breveté de Linde).

Acide acétique brut du procédé à l'acide chlorhydrique. — L'acide acétique brut obtenu avec l'acide chlorhydrique offre rarement une concentration supérieure à 45 p. 100 et, indépendamment de petites quantités de substances empyreumatiques, il n'a coutume de contenir, avec l'acide acétique et les homologues toujours dosés comme acide acétique, que de l'acide chlorhydrique, qui puisse, suivant sa proportion, influencer plus ou moins le titre du produit brut.

L'analyse est effectuée de la manière suivante : Avec une balance à tare ordinaire, sur laquelle on puisse peser exactement sans difficulté jusqu'à 0,05 gr., on pèse, dans un ballon jaugé de 100 cm³, 20 gr. d'acide acétique, on remplit le ballon jusqu'au trait de jauge et maintenant on titre 5 cm³ du mélange (= 1 gr d'acide acétique) avec une solution de soude (NaOH) $\frac{n}{1}$. Si l'acide ne contient pas d'acide chlorhydrique ou seulement en quantité insignifiante — l'azotate d'argent ne donne qu'un trouble, mais pas de précipité — on cherche dans la table donnée à la page 278 le nombre de centimètres cubes de NaOH $\frac{n}{1}$ employés pour 5 cm³ (= 1 gr d'acide acétique) et l'on trouve dans la deuxième colonne la teneur

centésimale en poids en acide acétique, qui correspond à l'acide employé.

Mais si l'essai qualitatif a décelé une teneur en acide chlorhydrique d'une certaine importance, ce dernier acide doit être déterminé. C'est ce que l'on peut faire simplement par analyse volumétrique : On mesure 5 cm³ (= 1 gr. d'acide acétique) de l'acide brut étendu, on sature sans indicateur, non pas avec la soude $\frac{n}{1}$ contenant généralement du chlore, mais avec de l'ammoniaque (AzH^3) $\frac{n}{2}$, facile à obtenir exempte de chlore (on prend de AzH^3 $\frac{n}{2}$ un nombre de centimètres cubes égal au double de celui des centimètres cubes de NaOH $\frac{n}{2}$ qui ont été nécessaires pour la neutralisation), et maintenant on titre la solution de chlorure d'ammonium ainsi obtenue avec une solution d'azotate d'argent $\frac{n}{10}$, après avoir ajouté un peu de chromate de potassium.

Si l'on soumet aux titrages par NaOH $\frac{n}{1}$ et par $AgAzO^3$ $\frac{n}{10}$ 1 gr. d'acide acétique et si l'on désigne par :

$$a = \text{les cm}^3 \text{ de } AgAzO^3 \frac{n}{10} \text{ employés}$$

et par

$$n = \text{les cm}^3 \text{ de NaOH } \frac{n}{1} \text{ employés,}$$

on trouve la teneur pour cent réelle en acide acétique d'après la formule suivante :

$$\left(n - \frac{a}{10}\right) \times 0{,}06 = \text{teneur p. 100 en poids en acide acétique.}$$

Acide acétique brut du procédé par l'acide sulfurique. — L'acide brut obtenu par le procédé à l'acide sulfurique est beaucoup plus concentré et il atteint dans le procédé sans emploi du vide une concentration de 72 à 75 p. 100, non compris SO^2, tandis que dans le procédé avec emploi du vide la concentration va jusqu'à 80 p. 100 et le produit ne contient que des traces d'acide sulfureux.

Dans l'acide brut ordinaire, se trouve, à côté de l'acide acétique de l'acide sulfureux, ainsi que des traces d'hydrogène sulfuré et d'acide sulfurique. On peut renoncer sans inconvénient à la détermination de ces derniers corps, parce qu'ils ne sont pas en propor-

tion suffisante pour influencer le résultat. Mais il n'en est pas de même pour l'acide sulfureux, qui doit être dosé. C'est pour cela que l'on détermine d'abord la teneur en acide totale, par titrage avec NaOH $\frac{n}{1}$, et ensuite la teneur en SO^2, par titrage avec une solution d'iode $\frac{n}{1}$.

Pour effectuer la dernière détermination, il est nécessaire d'étendre l'acide acétique, de façon qu'il ne contienne pas plus de 0,05 p. 100 SO^2.

On pèse d'abord 20 gr. d'acide dans un ballon jaugé de 100 cm³, on remplit jusqu'au trait de jauge et on titre 5 cm³ (= 1 gr. d'acide brut) avec NaOH $\frac{n}{1}$, en employant la phénolphtaléine comme indicateur.

5 autres centimètres cubes (= 1 gr d'acide brut) sont étendus à 100 cm³ et 50 cm³ de ce mélange (= 0,5 gr. d'acide brut) sont versés dans 10 cm³ de solution d'iode $\frac{n}{10}$ (l'inverse ne produit qu'une réaction incomplète) et ensuite on retitre l'excès d'iode avec une solution d'hyposulfite de sodium $\frac{n}{10}$.

Si l'on désigne par :

n = les cm³ de NaOH $\frac{n}{1}$ employés pour 1 gr d'acide brut (= 5 cm³ de dilution 20 : 100)

et par

a = les cm³ de solution d'iode $\frac{n}{10}$ employés pour 0,5 d'acide brut (= 50 cm³ de dilution 1 : 100),

on trouve la teneur pour cent réelle en acide acétique à l'aide de la formule suivante :

$$\left(n - \frac{2 \times a}{10}\right) \times 0{,}06 = \text{acide acétique p. 100 en poids dans l'acide acétique brut.}$$

II. Analyse de l'acide acétique industriel, de l'acide acétique cristallisable et de l'essence de vinaigre

L'analyse des acides commerciaux proprement dits, c'est-à-dire de l'acide acétique industriel et de l'acide acétique chimiquement pur est entièrement basée sur les exigences des consommateurs,

et quantitativement on ne détermine en général que la teneur en acide acétique ou le résidu d'évaporation.

Tous les autres essais sont de nature qualitative et ils s'étendent aux métaux, aux sels, aux acides minéraux et à leurs sels, à l'acide sulfureux et aux substances empyreumatiques.

Essai qualitatif. — *Substances inorganiques* : 50 cm³ d'acide acétique, soumis à l'évaporation, ne doivent pas laisser plus de 1 mgr. de résidu.

Arsenic : On mélange dans un verre à expériences 3 cm³ de solution de chlorure stanneux (préparée en faisant passer jusqu'à saturation un courant de gaz chlorhydrique dans du chlorure stanneux) avec 1 cm³ d'acide acétique, et l'on observe si pendant un heure il se produit une coloration brune ou même un précipité d'arsenic métallique.

Lunge recommande, à la place du chlorure stanneux généralement coloré, une solution d'hypophosphite de soude dans l'acide chlorhydrique à 1,19 de densité, filtrée sur de la laine de verre.

On reconnaît l'*acide sulfurique* et les *sulfates* en ajoutant 3-4 gouttes de solution d'azotate de baryum dans l'acide étendu de vingt parties d'eau distillée.

La présence de l'*acide chlorhydrique et des chlorures* peut être reconnue à l'aide de l'azotate d'argent versé dans l'acide dilué à 1 : 20.

Métaux. — Si, en ajoutant de l'hydrogène sulfuré à l'acide étendu, il se produit une coloration brune ou un précipité, c'est l'indice de la présence de plomb, de cuivre ou d'étain. Le plomb peut en outre être découvert par précipitation au moyen d'acide sulfurique dilué de l'acide acétique étendu avec de l'alcool dans la proportion de 1 : 5.

On reconnaît la présence du cuivre en évaporant l'acide au bain-marie dans une capsule en porcelaine jusqu'au dixième de son volume et sursaturant ensuite par l'ammoniaqué (coloration bleue). Dans le résidu de l'évaporation rendu *ammoniacal*, on peut reconnaître les plus petites traces de cuivre ou de plomb au moyen de l'hydrogène sulfuré, essai auquel l'acide destiné à la préparation du vinaigre de table doit résister complètement.

Empyreume. — L'acide destiné aux usages alimentaires ne doit pas seulement être complètement exempt de métaux, il faut qu'il soit aussi privé de matières empyreumatiques (acide sulfureux, acétone, huiles d'acétone, essences, acide formique, etc.), parce que, sans cela, le vinaigre préparé avec un pareil acide serait un aliment médiocre.

L'*essai par l'odorat*, après neutralisation et chauffage de l'acide, ainsi que la *dégustation* effectuée avec l'acide étendu dans la proportion de 1 : 30 permettent très bien de reconnaître la présence de matières empyreumatiques. On a en outre dans le permanganate de potassium un moyen de découvrir aussi ces matières par voie chimique.

Dans le commerce, on ajoute une grande importance à ce dernier essai, qui est généralement pratiqué de la manière suivante : 5 cm^2 d'acide acétique sont étendus avec 15 cm^2 d'eau, et ensuite additionnés de 3 cm^3 de permanganate de potassium (à 1/1000). La coloration rouge de la solution de permanganate doit demeurer inaltérée pendant un quart d'heure.

On a en outre recours, pour le contrôle de la pureté des acides acétiques à haut degré, à la détermination des constantes physiques, c'est-à-dire du point d'ébullition, du point de solidification et du poids spécifique.

Le *point d'ébullition* est déterminé d'une façon tout à fait analogue à celle qui est indiquée à la page 301 pour celui de l'alcool méthylique, et il doit, avec de l'hydrate d'acide acétique pur, être entre 117 et 118°.

Pour le poids spécifique et le point de solidification, voy. page 272 et 280.

Un acide, qui satisfait aux exigences mentionnées plus haut, qui possède la concentration exigée, et dont le point d'ébullition est normal, conviendra à tous les consommateurs.

Il ne nous reste plus maintenant à nous occuper que de la détermination de la richesse des acides acétiques du commerce.

Essai quantitatif. — L'acide industriel, de même que l'acide pur du commerce, se composent uniquement d'acide acétique avec plus ou moins d'eau et, pour les acides industriels, des acides

homologues, qui sont toujours comptés comme acide acétique. Il n'existe pas d'autres produits ou, seulement pour les acides industriels, en quantités si minimes que leur détermination n'est pas possible. C'est pour cela que l'acide acétique — abstraction faite d'autres propriétés qualitatives — est toujours vendu sur la base d'une teneur déterminée en acide acétique, pour la détermination de laquelle différents moyens peuvent être employés.

Détermination par le poids spécifique. — La détermination du poids spécifique est un de ces moyens, car il existe entre ce dernier et la teneur en acide acétique une relation tout à fait déterminée, tout comme cela a lieu pour les mélanges d'alcool et d'eau. Mais tandis qu'avec ces derniers le poids spécifique diminue et augmente avec l'augmentation et la diminution de la teneur en alcool, il se produit avec les mélanges d'eau et d'acide acétique des irrégularités, le poids spécifique le plus élevé n'étant pas offert par l'acide à 100 p. 100, mais par l'acide à 77 p. 100 environ. Lorsqu'on mélange l'acide acétique concentré avec de l'eau, il se produit une contraction avec élévation continue du poids spécifique, dont le maximum de 1,0748 est atteint avec un acide à 77 p. 100 en poids. Cette concentration correspond à l'hydrate $CH^3COOH + H^2O$. Si l'on étend encore cet hydrate avec de l'eau, on observe un abaissement du poids spécifique, de sorte que les poids spécifiques, par exemple, des acides à 43 et 80 p. 100 sont les mêmes, et il en est ainsi pour les acides à 51 et 97 p. 100 (voy. la table, p. 274). Lorsqu'on a affaire à un acide inconnu, dont la teneur en acide acétique doit être déterminée à l'aide du poids spécifique, il faut donc, si cet acide, a un poids spécifique supérieur à 1,0553, constater en l'étendant avec de l'eau si le poids spécifique augmente ou diminue. Ce n'est qu'après cette constatation qu'il est possible d'en déterminer la teneur d'après la table d'Oudemann (p. 274).

Ces circonstances rendent difficile l'usage de cette table, lorsqu'on a affaire à des acides inconnus. En outre, une étude de la table montre que les poids spécifiques des différents acides de concentration analogue ne diffèrent que très peu les uns des autres. Ainsi, par exemple, les acides à 72-84 p. 100 ne présentent de différences que dans la *quatrième* décimale, et encore ces diffé-

rences sont-elles peu importantes. C'est pour cela que l'on doit effectuer des mesures scientifiques pour déterminer des différences dont l'évaluation exacte est encore en question. Comme les acides à haut degré (au-dessus de 95 p. 100) n'offrent aussi que de faibles différences dans le poids spécifique et qu'il importe pour la fixation du prix de vente de connaître *très exactement* la teneur centésimale de ces acides, on ne peut aussi dans ce cas obtenir des résultats tant soit peu exacts — si l'on veut avoir recours au poids spécifique — qu'en effectuant des déterminations tout à fait précises, en tenant compte de la température de l'acide. C'est pour cela que les aréomètres ne peuvent pas convenir, et le poids spécifique devrait alors être déterminé à l'aide de la balance de Mohr ou du picnomètre. Mais ces opérations exigent au moins le même temps qu'un titrage de l'acide, qui donne toujours des résultats exacts et irréprochables.

Détermination alcalimétrique. — Aussi ce mode de détermination de la richesse de l'acide acétique s'est-il introduit dans la pratique. Pour déterminer l'acide acétique par voie alcalimétrique, il suffit de titrer un poids ou un volume déterminés de l'acide avec une solution de soude (NaOH) $\frac{n}{1}$, en employant la phénolphtaléine comme indicateur, et de calculer ensuite la teneur de l'acide essayé avec les centimètres cubes de NaOH $\frac{n}{1}$ employés, étant donné que 1 cm³ de NaOH $\frac{n}{1}$ correspond à 0,06 gr. de CH^3COOH.

Pour les acides industriels, on procède à l'essai exactement comme il a été dit à propos de l'acide acétique brut.

Sur une balance à tare, on pèse donc 20 gr. de l'acide à essayer, on étend à 100 cm³ et on titre 5 cm³ de ce mélange (= 1 gr. d'acide). On cherche ensuite dans la table dressée par l'auteur (voy. p. 278) le nombre correspondant aux centimètres cubes de NaOH $\frac{n}{1}$ employés et dans la première colonne de droite on trouve immédiatement la teneur centésimale qui correspond à ce nombre.

Si, par exemple, on a employé pour 5 cm³ de l'acide étendu (= 1 gr d'acide non étendu) 14,40 cm³ de NaOH $\frac{n}{1}$, la teneur de l'acide s'élève d'après la table à 86,40 p. 100.

Pour le contrôle de la fabrication, le titrage lui-même peut être

Richesses centésimales et poids spécifiques correspondants de l'acide acétique à différentes températures.

ACIDE ACÉTIQUE p. 100	POIDS SPÉCIFIQUE A			ACIDE ACÉTIQUE p. 100	POIDS SPÉCIFIQUE A		
	12°	15°	20°		12°	15°	20°
0	0,9993	0,9992	0,9985	51	1,0647	1,0623	1,0583
1	1,0011	1,0007	0,9997	52	1,0655	1,0631	1,0590
2	1,0026	1,0022	1,0012	53	1,0663	1,0638	1,0597
3	1,0042	1,0037	1,0026	54	1,0671	1,0646	1,0604
4	1,0057	1,0052	1,0041	55	1,0678	1,0653	1,0611
5	1,0073	1,0067	1,0055	56	1,0685	1,0660	1,0618
6	1,0089	1,0083	1,0069	57	1,0692	1,0666	1,0624
7	1,0105	1,0098	1,0084	58	1,0698	1,0673	1,0630
8	1,0120	1,0113	1,0098	59	1,0705	1,0679	1,0636
9	1,0136	1,0127	1,0112	60	1,0711	1,0685	1,0642
10	1,0151	1,0142	1,0126	61	1,0717	1,0691	1,0648
11	1,0166	1,0157	1,0140	62	1,0723	1,0697	1,0653
12	1,0181	1,0171	1,0154	63	1,0729	1,0702	1,0658
13	1,0196	1,0185	1,0168	64	1,0734	1,0707	1,0663
14	1,0210	1,0200	1,0181	65	1,0739	1,0712	1,0667
15	1,0225	1,0214	1,0195	66	1,0744	1,0717	1,0671
16	1,0240	1,0228	1,0208	67	1,0749	1,0721	1,0675
17	1,0254	1,0242	1,0222	68	1,0753	1,0725	1,0679
18	1,0268	1,0256	1,0235	69	1,0757	1,0729	1,0683
19	1,0283	1,0270	1,0248	70	1,0761	1,0733	1,0685
20	1,0297	1,0284	1,0261	71	1,0765	1,0737	1,0689
21	1,0311	1,0298	1,0274	72	1,0768	1,0740	1,0691
22	1,0325	1,0311	1,0287	73	1,0771	1,0742	1,0693
23	1,0338	1,0324	1,0299	74	1,0773	1,0744	1,0695
24	1,0352	1,0337	1,0312	75	1,0775	1,0746	1,0697
25	1,0365	1,0350	1,0324	76	1,0777	1,0747	1,0699
26	1,0378	1,0363	1,0336	77	1,0778	1,0748	1,0700
27	1,0391	1,0375	1,0348	78	1,0778	1,0748	1,0700
28	1,0404	1,0388	1,0360	79	1,0778	1,0748	1,0700
29	1,0417	1,0400	1,0372	80	1,0778	1,0748	1,0699
30	1,0429	1,0412	1,0383	81	1,0777	1,0747	1,0698
31	1,0441	1,0424	1,0394	82	1,0776	1,0746	1,0696
32	1,0454	1,0436	1,0405	83	1,0775	1,0744	1,0694
33	1,0466	1,0447	1,0416	84	1,0773	1,0742	1,0691
34	1,0477	1,0459	1,0426	85	1,0770	1,0739	1,0688
35	1,0489	1,0470	1,0437	86	1,0767	1,0736	1,0684
36	1,0500	1,0481	1,0148	87	1,0763	1,0731	1,0679
37	1,0511	1,0492	1,0458	88	1,0758	1,0726	1,0674
38	1,0522	1,0502	1,0468	89	1,0752	1,0720	1,0668
39	1,0533	1,0513	1,0478	90	1,0745	1,0713	1,0660
40	1,0543	1,0523	1,0488	91	1,0737	1,0705	1,0652
41	1,0553	1,0533	1,0498	92	1,0728	1,0696	1,0643
42	1,0564	1,0543	1,0507	93	1,0718	1,0686	1,0632
43	1,0574	1,0552	1,0516	94	1,0706	1,0674	1,0620
44	1,0583	1,0562	1,0525	95	1,0792	1,0660	1,0606
45	1,0593	1,0571	1,0534	96		1,0644	1,0589
46	1,0602	1,0580	1,0543	97		1,0625	1,0570
47	1,0612	1,0589	1,0551	98		1,0604	1,0549
48	1,0621	1,0598	1,0559	99		1,0580	1,0525
49	1,0629	1,0607	1,0567	100		1,0553	1,0497
50	1,0638	1,0615	1,0575				

abandonné à l'ouvrier, qui au bout de peu de temps est ordinairement à même de l'exécuter avec soin et très exactement.

Comme on l'a déjà dit précédemment, il est important lorsqu'il s'agit d'acides à haut degré de connaître très exactement la richesse centésimale, et il faut pour le titrage peser ces acides sur la balance chimique. Dans ce but, on fait la tare d'un petit flacon de 50 cm^3 environ de capacité, muni d'un bouchon de verre, on mesure à l'aide d'une pipette à peu près 1 cm^3 d'acide acétique, que l'on fait tomber dans le flacon sans mouiller le col de ce dernier, que l'on pèse après l'avoir fermé, et ensuite on titre avec la solution de NaOH $\frac{n}{1}$.

$$1\ cm^3\ NaOH\ \frac{n}{1} = 0{,}06\ gr.\ CH^3COOH.$$

Comme l'acide acétique est toujours vendu d'après sa *richesse centésimale en poids*, l'acide à essayer ne peut être mesuré que lorsqu'on connaît son poids spécifique, afin de pouvoir corriger comme il convient le résultat du titrage. Pour les acides de poids spécifique inconnu, il serait donc nécessaire d'effectuer, outre le titrage, une détermination du poids spécifique, ce qui n'exigerait pas moins de temps que la *pesée* de l'acide.

Ces déterminations par les pesées, qui, dans la fabrication de l'acide acétique, doivent être effectuées chaque jour et fréquemment, constituent pour le chimiste un travail assez pénible.

C'est pour cela que l'auteur a dressé la table de la page 278, déjà mentionnée, de façon que en ayant recours pour l'analyse à la mesure beaucoup plus facile de l'acide acétique, on puisse aussi, d'après les centimètres cubes de NaOH $\frac{n}{1}$ employés, par conséquent sans aucune pesée, connaître immédiatement la *richesse centésimale en poids.*

Si l'on emploie pour l'analyse, au lieu de 1 gr., 1 cm^3 d'acide acétique, et si l'on calcule, sans avoir recours au poids spécifique, les quantités d'acide acétique présentes, on ne trouve pas, avec les centimètres cubes Hde NaO $\frac{n}{1}$ employés, les grammes d'acide acétique contenus dans 100 gr. d'acide, mais les *grammes contenus dans* 100 cm^3. En employant pour l'analyse 1 cm^3, on trouve ce nombre dans la troisième colonne de la table comme richesse

apparente en poids. Maintenant, à toute indication de la teneur centésimale en poids correspond aussi une indication pas tout à fait précise des grammes contenus dans 100 cm³, car, d'après la table d'Oudmann (p. 274), par exemple, 100 gr d'acide acétique à 60 p. 100 correspondent à un acide acétique, qui dans 100 cm³ contient 64,11 gr. d'acide acétique, parce que 100 cm³ d'un acide à 60 p. 100 pèsent 106,85 gr., qui, d'après l'équation :

$$100 : 60 = 106{,}85 : x$$

d'où

$$x = 64{,}11 \text{ gr. } CH^3COOH,$$

renferment 64,11 gr. d'acide acétique.

Dans la table de la page 278, la première colonne contient les centimètres cubes de NaOH $\frac{n}{1}$ employés pour 1 gr. ou 1 cm³ d'acide acétique, la seconde les *teneurs centésimales en poids dans* 100 *gr. d'acide* correspondant au nombre de centimètres cubes de NaOH $\frac{n}{1}$ employés, et enfin la troisième les *teneurs en poids dans* 100 *cm³* correspondant aux teneurs en poids dans 100 gr. et calculées à l'aide du poids spécifique.

Un exemple rendra plus facile à comprendre l'usage de cette table. On a, par exemple, employé pour 1 cm³ d'un acide acétique mesuré à 15°, 8,84 cm³ de NaOH $\frac{n}{1}$. On trouve dans la colonne 2 de la table vis-à-vis 53 p. 100 la teneur centésimale en poids *apparente* correspondant à cette consommation de NaOH $\frac{n}{1}$. Maintenant, on cherche dans la colonne 3 *la teneur en poids pour* 100 *cm³* concordante, et l'on trouve alors dans la colonne 2 *la teneur centésimale en poids réelle* lui correspondant.

Pour effectuer les analyses d'après la table dressée par l'auteur, il faut se servir de pipettes de 1 cm³, ou bien on emploie pour l'analyse 10 cm³ d'acide acétique, on étend à 100 cm³ et on titre 10 cm³ = 1 cm³ d'acide non étendu.

Le travail avec des pipettes de 1 cm³ nécessitant des instruments d'une précision réelle, il exige une mesure très précise, et il faut en outre opérer exactement à la température de 15°, deux conditions assez difficiles à remplir dans la pratique.

Si au contraire on procède par dilution, les erreurs de mesure,

ainsi que celles de température sont plus faibles, de sorte qu'un ouvrier peut, en se servant de la table, effectuer les analyses rapidement et sûrement avec une exactitude suffisante *pour le contrôle de la fabrication.*

Table de Klar pour le calcul de la richesse en acide acétique (en poids p. 100) d'après le nombre de centimètres cubes de NaOH $\frac{n}{1}$ consommés en employant pour l'analyse 1 gr ou 1 cm³ (pages 278 à 280).

Remarques. — En employant pour l'analyse 1 gr. d'acide acétique, les nombres, qui se trouvent dans la colonne sous la rubrique *richesse en poids p. 100 réelle,* font connaître directement la richesse en poids p. 100 correspondant aux centimètres cubes de NaOH $\frac{n}{1}$ employés.

En employant pour l'analyse 1 cm³ d'acide acétique, on trouve dans le nombre de la colonne 2 correspondant aux centimètres cubes de NaOH $\frac{n}{1}$ employés la *richesse en poids p. 100 apparente.* On cherche ensuite ce nombre dans la colonne 3 et on trouve alors dans la richesse en poids p. 100 se trouvant sur la même ligne que ce nombre dans la colonne 2 la richesse en poids p. 100 réelle.

Les quelques analyses de contrôle précédant l'expédition doivent naturellement être toujours effectuées par pesée des échantillons sur la balance chimique, ou à l'aide de la table en opérant très exactement, et observant exactement la température de 15° lors du remplissage et de la mesure des échantillons.

Indépendamment de la détermination de la richesse de l'acide acétique par le poids spécifique ou par titrage avec des quantités pesées ou mesurées, il existe aussi quelques méthodes qualitatives pour distinguer les acides acétiques à haut degré, et ces méthodes reposent sur la propriété que possède l'acide acétique très concentré de pouvoir dissoudre des huiles essentielles.

Essai par les huiles essentielles. — L'essence de citron est déjà facilement dissoute par l'acide acétique à 94 p. 100 en poids dans la proportion de 1 : 10, tandis que l'essence de girofle n'est dissoute en toutes proportions que par l'acide extrêmement concentré.

Cm³ de NaOH $\frac{n}{1}$ pour 1 gr ou 1 cm³ d'acide acétique.	RICHESSE centésimale en poids réelle, en employant 1 gr d'acide acétique.	RICHESSE centésimale en poids dans 100 cm³, en employant 1 cm³ d'acide acétique.	Cm³ de NaOH $\frac{n}{1}$ pour 1 gr ou 1 cm³ d'acide acétique.	RICHESSE centésimale en poids réelle, en employant 1 gr d'acide acétique.	RICHESSE centésimale en poids dans 100 cm³, en employant 1 cm³ d'acide acétique
16,66	99,96	105,53	30	79,80	—
61	99,66	—	20	79,20	—
56	99,36	—	16	79 —	84,90
51	99,06	104.74	10	78,60	—
46	98,76	—	13 —	78 —	83.83
41	98,46	—	12,90	77,40	—
36	98,16	—	83	77 —	82,75
31	97,86	103,92	80	76,80	—
26	97,56	—	70	76,20	—
21	97,26	—	65	76 —	81,67
16	96,96	103,06	60	75,60	—
10	96,66	—	50	75 —	80,59
16 —	96 —	102,18	40	74,40	—
15,90	95,40	—	32	74 —	79,50
83	95 —	101,27	30	73,80	—
80	94,80	—	20	73,20	—
70	94,20	—	16	73 —	78,44
65	94 —	100,34	10	72,60	—
60	93,60	—	12 —	72 —	77,32
50	93 —	99,37	11,90	71,40	—
40	92,40	—	83	71 —	76,23
32	92 —	98,40	80	70,80	—
30	91,80	—	70	70,20	—
20	91,20	—	65	70 —	75,13
16	91 —	97,41	60	69,60	—
10	90,60	—	50	69 —	74,03
15 —	90 —	96,41	40	68,40	—
14,90	89,40	—	32	68 —	72,93
83	89 —	95,40	30	67.80	—
80	88,80	—	20	67,20	—
70	88,20	—	16	67 —	71,83
65	88 —	94,38	10	66,60	—
60	87,60	—	11 —	66 —	70,73
50	87 —	93,35	10,90	65,40	—
40	86,40	—	83	65 —	69,62
32	86 —	92,32	80	64,80	—
30	85,80	—	70	64,20	—
20	85,20	—	65	64 —	68,52
16	85 —	91,28	60	63,60	—
10	84,60	—	50	63 —	67,42
14 —	84 —	90,23	40	62,40	—
13,90	83,40	—	32	62 —	66,32
83	83 —	89,17	30	61,80	—
80	82,80	—	20	61,20	—
70	82,20	—	16	61 —	65,21
65	82 —	88,11	10	60,60	—
60	81,60	—	10 —	60 —	64,11
50	81 —	87,05	9,90	59,40	—
40	80,40	—	83	59 —	63 —
32	80 —	85,98	80	58,80	—

Cm³ de NaOH $\frac{n}{1}$ pour 1 gr ou 1 cm³ d'acide acétique.	RICHESSE centésimale en poids, réelle en employant 1 gr d'acide acétique.	RICHESSE centésimale en poids dans 100 cm³, en employant 1 cm³ d'acide acétique.	Cm³ de NaOH $\frac{n}{1}$ pour 1 gr ou 1 cm³ d'acide acétique.	RICHESSE centésimale en poids réelle, en employant 1 gr d'acide acétique.	RICHESSE centésimale en poids dans 100 cm³, en employant 1 cm³ d'acide acétique.
70	58,20	—	16	37 —	—
65	58 —	61,90	10	36,60	37,73
60	57,60	—	6 —	36 —	—
50	57 —	60,80	5,90	35,40	36,64
40	56,40	—	83	35 —	—
32	56 —	59,70	80	34,80	—
30	55,80	—	70	34,20	35,56
20	55,20	—	65	34 —	—
16	55 —	58,59	60	33,60	34,37
10	54,60	—	50	33 —	—
9 —	54 —	57,49	40	32,40	33,39
8,90	53,40	—	32	32 —	—
83	53 —	56,38	30	31,80	32,31
80	52,80	—	20	31,20	—
70	52,20	—	16	31 —	31,23
65	52 —	55,28	10	30,60	—
60	51,60	—	5 —	30 —	—
50	51 —	54,18	4,90	29,40	30,16
40	50,40	—	83	29 —	—
32	50 —	53,07	80	28,80	—
30	49,80	—	70	28,20	28,92
20	49,20	—	65	28 —	—
16	49 —	51,97	60	27,60	27,91
10	48,60	—	50	27 —	—
8 —	48 —	50,87	40	26,40	26,94
7,90	47,40	—	32	26 —	—
83	47 —	49,76	30	25,80	—
80	46,80	—	20	25,20	25,87
70	46,20	—	16	25 —	—
65	46 —	48,66	10	24,60	24,81
60	45,60	—	4 —	24 —	—
50	45 —	47,56	3,90	24,30	23,74
40	44,40	—	83	23 —	—
32	44 —	46,47	80	22,80	—
30	43,80	—	70	22,20	22,68
20	43,20	—	65	22 —	—
16	43 —	45,37	60	21,60	21,62
10	42,60	—	50	21 —	—
7 —	42 —	44,28	40	20,40	20,57
6,90	41,40	—	32	20 —	—
83	41 —	43,26	30	19,80	—
80	40,80	—	20	19,20	19,51
70	40,20	—	16	19 —	—
65	40 —	42,09	10	18,60	18,46
60	39,60	—	3 —	18 —	—
50	39 —	41 —	2,90	17,40	17,41
40	38,40	—	83	17 —	—
32	38 —	39,90	80	16,80	—
30	37,80	—	70	16,20	16,36
20	37,20	—	65	16 —	—

Cm³ de NaOH $\frac{n}{1}$ pour 1 gr ou 1 cm³ d'acide acétique.	RICHESSE centésimale en poids réelle, en employant 1 gr d'acide acétique.	RICHESSE centésimale en poids dans 100 cm³, en employant 1 cm³ d'acide acétique.	Cm³ de NaOH $\frac{n}{1}$ pour 1 gr ou 1 cm³ d'acide acétique.	RICHESSE centésimale en poids réelle, en employant 1 gr d'acide acétique.	RICHESSE centésimale en poids dans 100 cm³, en employant 1 cm³ d'acide acétique.
60	15,60	38,82	20	7,20	—
50	15 —	15,32	16	7 —	7,07
40	14,40	—	10	6,60	—
32	14 —	14,28	1 —	6 —	6,05
30	13,80	—	0,90	5,40	—
20	13,20	—	83	5 —	5,03
16	13 —	13,24	80	4,80	—
10	12,60	—	70	4,20	—
2 —	12 —	12,20	65	4 —	4,02
1,90	11,40	—	60	3,60	—
83	11 —	11,17	50	3 —	3,01
80	10,80	—	40	2,40	—
70	10,20	—	32	2 —	2,004
65	10 —	10,14	30	1,80	—
60	9,60	—	20	1,20	—
50	9 —	9,11	16	1 —	1,007
40	8,40	—	10	0,60	—
32	8 —	8,09	0,5	0,30	—
30	7,80	—			

Détermination du point de solidification. — A ces essais par les huiles essentielles, dont il ne peut pas être question pour des déterminations quantitatives réelles, se rattache aussi une méthode de dosage de l'acide acétique, qui repose sur la détermination du point de solidification et est aussi pratiquée quelquefois dans les fabriques d'acide acétique.

L'acide acétique pur se solidifie dès la température de 16-16°,5, tandis que l'acide acétique étendu a un point de solidification plus bas, qui pour un acide acétique à 96 p. 100 en poids est entre + 3° et + 4°.

Rüdorf a dressé la table de la page suivante, qui indique exactement les quantités d'eau que l'on peut considérer comme mélangées à l'acide d'après l'observation directe de la température de solidification.

Pour effectuer la détermination, on verse dans un tube à essais à parois minces une couche d'acide acétique haute de 2 à 3 cm. et on y plonge un thermomètre, dont la boule doit être entièrement couverte par l'acide, et qui ne doit toucher la paroi du tube en

aucun endroit. On suspend le tout dans un gobelet de verre contenant un liquide réfrigérant convenable (eau glacée). Au début de la solidification, le thermomètre reste pendant un certain temps immobile, pour, le plus souvent, monter ensuite encore un peu. On lit la plus haute indication.

100 PARTIES de CH^3COOH sont mélangées avec	100 PARTIES du mélange contiennent	POINT de solidification
0,0 d'eau	0,0 d'eau	+ 16°,7
0,5 —	0,497 —	+ 15°,65
1,0 —	0,980 —	+ 14°,80
1,5 —	1,477 —	+ 14°,0
2,0 —	1,961 —	+ 13°,25
3,0 —	2,912 —	+ 11°,95
4,0 —	3,846 —	+ 10°,50
5,0 —	4,761 —	+ 9°,4
6,0 —	5,660 —	+ 8°,2
7,0 —	6,542 —	+ 7°,1
8,0 —	7,407 —	+ 6°,25
9,0 —	8,257 —	+ 5°,3
10,0 —	9,090 —	+ 4°,3
11,0 —	9,910 —	+ 3°,6
12,0 —	10,774 —	+ 2°,7
15,0 —	13,043 —	— 0°,2
18,0 —	15,324 —	— 2°,6
21,0 —	17,355 —	— 5°,1
24,0 —	19,354 —	— 7°,4

e. *Analyse des produits de l'esprit de bois brut.*

I. Analyse de l'esprit de bois brut

D'après ce qui a été dit dans les chapitres précédents, nous savons que les usines de carbonisation du bois de petite et de moyenne importance ne s'occupent pas du traitement de l'esprit de bois et qu'elles se contentent de le concentrer à 80 p. 100 Tralles environ, pour le livrer ensuite au commerce auquel les grandes raffineries d'esprit de bois achètent le produit. C'est ce qui a lieu en Allemagne, en Amérique, ainsi qu'en Autriche-Hongrie. L'analyse que nécessite ce produit est par suite tout à fait différente, suivant que l'on est vendeur ou acheteur et raffineur d'esprit de bois brut.

L'essai que le vendeur a à effectuer est très facile, car — ayant fabriqué lui-même le produit — il n'a pas à s'occuper d'y rechercher des substances étrangères qui pourraient éventuellement y avoir été mélangées, il n'a pas à craindre non plus qu'une partie du produit moyen ait été enlevé à l'esprit de bois brut, en un mot il n'a qu'à veiller à ce que, dans son propre intérêt et dans celui de ses consommateurs, les indications relatives à la concentration portées sur sa facture soient exactes, et en outre à ce que le produit brut réponde aussi aux exigences d'importance moindre (miscibilité avec l'eau, etc.).

1. *Alcoométrie de l'esprit de bois.*

Le commerce de l'esprit de bois brut a adopté pour la détermination de la force de ce produit les alcoomètres employés par l'industrie de l'alcool. Les principaux alcoomètres en usage sont l'alcoomètre de Richter, qui indique les richesses en poids ou richesses pondérales, et les alcoomètres de Tralles et de Gay-Lussac donnant les richesses en volumes ou richesses volumétriques.

On désigne sous le nom de *richesse pondérale* le nombre qui indique combien de kilogrammes d'alcool à 100 p. 100 sont contenus dans 100 kilogrammes du produit en question.

La *richesse volumétrique* indique combien de litres d'alcool à 100 p. 100 sont contenus dans 100 litres du produit.

Pour convertir la richesse volumétrique en richesse pondérale, on multiplie le poids spécifique de l'alcool absolu (0,794) par la richesse volumétrique, et l'on divise ensuite ce nombre par le poids spécifique supposé connu. Comme on a généralement besoin d'une table, il est bien plus simple de chercher dans la table des richesses pondérales les richesses pondérales correspondant au poids spécifique.

En Allemagne, les préposés du fisc se servent également d'un alcoomètre qui indique les richesses centésimales en poids à 15°.

Les indications de l'alcoomètre de Gay-Lussac (le seul alcoomètre officiellement reconnu en France) rapportées à 12°, sont à

peu près concordantes avec celles de l'alcoomètre de TRALLES, rapportées à 15°.

Les aréomètres de BAUMÉ, de BECK et de CARTIER et autres instruments de ce genre sont aussi malheureusement encore fréquemment employés pour l'indication de la concentration des mélanges d'alcool et d'eau.

Pour la conversion, on prend dans les tables le poids spécifique correspondant à l'indication en degrés de ces instruments, et on cherche ensuite dans les tables alcooliques la richesse volumétrique ou pondérale correspondant au poids spécifique.

L'alcoométrie usitée en Angleterre est plus compliquée. Dans ce pays, on rapporte toutes les indications de concentration alcoolique au *proof sprit* (esprit d'épreuve), esprit qui contient 49,3 p. 100 en poids d'alcool = 57,09 p. 100 en volumes. Un produit plus faible est appelé *under proof*, un produit plus fort *over proof*.

60° *over proof* signifient que 100 volumes de cet esprit étendus de 60 volumes d'eau donnent 160 volumes de *proof sprit*, tandis que 60° *under proof* indiquent un esprit de vin contenant dans 100 volumes 40 volumes de *proof sprit*.

En toutes circonstances, il est nécessaire — quel que soit le système avec lequel on travaille — d'avoir à sa disposition une table indiquant exactement les poids spécifiques des mélanges d'alcool et d'eau, et les richesses centésimales qui correspondent à ces poids spécifiques.

Il existe de nombreuses tables de ce genre, mais aucune n'est aussi complète et aussi commode que celle de K. WINDISCH, qui est employée officiellement en Allemagne pour la détermination de la teneur alcoolique des mélanges d'alcool et d'eau d'après le poids spécifique.

Mais cette table suppose la *connaissance du poids spécifique* à 15°, ce qui en rend l'usage assez difficile dans la pratique [1].

On sait que les différents alcoomètres sont gradués pour une température déterminée, qui est généralement celle de 15°. Dans la pratique, il est naturellement difficile d'effectuer toujours la

[1] On trouvera aussi dans l'ouvrage suivant tout ce qui doit être nécessaire au fabricant d'alcool : Anleitung zur steueramtlichen Ermittelung des Alkoholgehaltes im Brantwein. J. SPRINGER, éditeur à Berlin.

détermination à cette température, et l'on se voit forcé d'opérer à une température différente, que l'on détermine en même temps que la richesse alcoolique, et dans ce but l'alcoomètre est ordinairement pourvu (du moins en Allemagne) dans sa partie inférieure d'un thermomètre. L'instrument ainsi disposé porte le nom de *thermoalcoomètre* (voy. la figure 59).

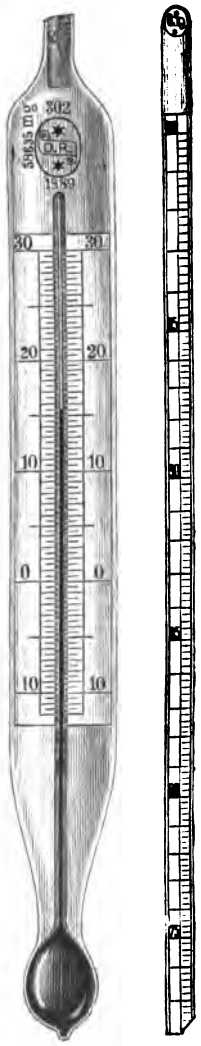


Fig. 59. — Thermoalcoomètre.

Pour le contrôle de la fabrication, l'ouvrier détermine, à l'aide d'un alcoomètre volumétrique (ou pondéral) la richesse centésimale du distillatum recueilli chaque jour dans les barils et il inscrit sur un livre, en même temps que la température, le nombre trouvé. Le livre passe au laboratoire et là on calcule avec la *force* dite *apparente*, en s'aidant des tables mentionnées précédemment, et en tenant compte de la température, la *force réelle*, c'est-à-dire la richesse centésimale en volumes (ou en poids) à 15°, et avec ce nombre et le volume (ou le poids net) du distillatum renfermé dans le baril on calcule la quantité d'alcool pur contenu dans ce dernier.

La détermination alcoométrique elle-même est extrêmement simple. Une éprouvette à pied, d'une hauteur convenable, ayant au moins 40 mm de diamètre intérieur et absolument sèche ou préalablement lavée 2 ou 3 fois avec l'esprit de bois à essayer, est remplie avec ce dernier bien mélangé, de façon que, l'alcoomètre étant plongé dans le liquide, celui-ci ne puisse pas déborder; l'esprit de bois est prélevé dans les barils ou les vases à mélanger à l'aide d'un puisoir ou d'un siphon. On plonge l'alcoomètre dans l'éprouvette ainsi remplie et, lorsqu'on s'est assuré qu'il ne touche celle-ci en aucun endroit, que par conséquent il flotte librement, et qu'il s'est établi un équilibre de température

entre l'alcoomètre, l'éprouvette et le liquide, qui offrent (surtout en hiver) des températures différentes, on lit le degré qui se trouve au même niveau que le liquide, en faisant bien attention à lire à la hauteur de l'œil, parce que sans cela on peut commettre des erreurs d'une certaine importance.

Comme on l'a déjà dit, il faut, lorsqu'il existe de grandes différences de température entre le liquide et l'alcoomètre, attendre, avant de faire la lecture, que le thermomètre soit devenu immobile, ce qui demande quelques minutes.

Maintenant avec le degré apparent lu sur l'alcoomètre et la température observée, on trouve dans les tables dressées à cet effet la force réelle de l'alcool essayé, et avec le volume total de ce dernier on calcule à combien s'élève la quantité d'alcool pur contenue dans ce volume, quantité qui est inscrite sur la facture de livraison.

Supposons qu'il s'agisse de déterminer la quantité d'alcool pur qui se trouve dans un baril de 200 litres, dont le contenu marque 81° à l'alcoomètre de Gay-Lussac, à la température de 19°. La force réelle (correspondant à la température de 15°) de 79°,8 est indiquée par la table de correction [1], est celle que l'on eût constatée directement si, avant de plonger l'alcoomètre dans l'alcool, on avait refroidi ce dernier à 15°. Mais si l'on avait opéré ce refroidissement, il se serait produit une contraction; laquelle? La table donne, au-dessous du chiffre réel, le nombre 996, qui signifie que 1 litre de liquide à 19° n'occupera à 15° qu'un volume réel de 996 cm³, de sorte qu'au lieu d'avoir 200 litres d'alcool à la force apparente de 81° G.-L. on n'aurait par le refroidissement à 15° que 199,2 litres de liquide à 79,8 G.-L. Le baril contient donc :

$$\frac{199{,}2 \times 79{,}8}{100} = 138{,}95 \text{ litres d'alcool pur.}$$

Avant de verser le produit dans les tonneaux où il doit être expédié, on met de côté un échantillon unique et on le conserve cacheté jusqu'à ce que soit passé le délai de réclamation pour la marchandise livrée.

[1] Voy. M. Bücheler et L. Gautier, *Manuel de distillerie*, p. 574 et suiv. Ch, Béranger, Paris.

Maintenant, pour ce qui concerne la valeur de cette détermination alcoométrique de la concentration rapportée à l'*alcool éthylique* relativement à la qualité proprement dite de l'esprit de bois brut, il ne semble exister entre les deux à proprement parler aucun connexion intime, car par cette mesure on apprend seulement qu'on n'est pas en présence d'eau, mais d'un mélange d'eau avec des produits miscibles à l'eau, et que de ces corps il y a tant et tant p. 100 — *en admettant que tous les corps présents aient le même poids spécifique que l'alcool éthylique et qu'ils offrent avec l'eau les mêmes phénomènes de contraction que celui-ci.*

Si maintenant nous considérons les principaux corps qui forment la masse du vinaigre de bois brut, nous trouvons comme représentants les plus importants :

L'alcool méthylique, l'acétone, l'acétate d'amyle, l'alcool allylique, parmi lesquels l'alcool méthylique et l'acétone ont le même poids spécifique que l'alcool éthylique et relativement au poids spécifique ils donnent, même avec de l'eau, des mélanges tout à fait analogues. Sous ces deux rapports, l'acétate d'amyle et l'alcool allylique, ainsi que la somme des autres produits qui n'existent qu'en quantités minimes et sont en partie de nature ammoniacale, sont tout à fait différents de l'alcool méthylique et de l'acétone. Mais comme la quantité d'acétate d'amyle et de l'alcool allylique ne s'élève qu'à 5-6 p. 100 environ (en totalité), l'influence que ces corps peuvent exercer sur le poids spécifique ne saurait être bien grande, c'est-à-dire par conséquent que la mesure alcoométrique rapportée à l'alcool éthylique indique la somme des richesses centésimales en alcool méthylique et en acétone d'une façon suffisamment exacte pour la pratique; le commerce de l'esprit de bois brut sur la base de la détermination alcoométrique est donc en apparence justifié, du moins pour le vendeur honnête.

Mais pour l'acheteur, le cas est tout différent. Comme raffineur, ce n'est pas la teneur p. 100 totale de l'esprit de bois brut qui l'intéresse, mais seulement et uniquement la richesse centésimale en alcool méthylique.

Il ne pourra pas avoir la certitude absolue que tous les fournisseurs et tous les intermédiaires sont infailliblement des gens

honnêtes, et c'est pour cela que pour des livraisons importantes il recherchera si une partie du distillatum moyen n'a pas été déjà enlevée au produit, et si, pour remédier à cette perte et éviter une teneur en acétone anormalement haute suspecte, on n'a pas ajouté de l'alcool dénaturé peu cher (en Amérique, cela est impossible à cause du haut prix de l'alcool).

Disons, pour l'honneur de l'industrie qui nous occupe, que de pareils cas ne se rencontrent que rarement, et que les transactions se font généralement dans des conditions de sécurité absolue.

Mais il est toujours bon d'user de précautions, et pour cette raison l'acheteur doit avoir sous la main une méthode qui, le cas échéant, lui permette d'essayer exactement le produit qui lui est vendu, de façon qu'il puisse, avec les résultats de cet essai et sa propre expérience, voir immédiatement si la matière brute en question offre une composition normale.

L'essai de l'esprit de bois brut porte sur :

1. L'alcool méthylique ;
2. L'acétone.
3. L'acétate d'amyle ;
4. L'alcool allylique ;
5. L'ammoniaque, les amines, la pyridine, etc.

2. *Dosage de l'alcool méthylique dans l'esprit de bois brut.*

Si nous nous demandons s'il existe pour la détermination de l'alcool méthylique une méthode réellement satisfaisante, nous sommes obligé de répondre *non*, car avec la méthode exclusivement usitée, méthode basée sur la transformation de l'alcool méthylique en iodure de méthyle et mesure de celui-ci, l'alcool méthylique n'est pas intégralement converti en iodure de méthyle, une ou deux unités p. 100 restant inaltérées.

La méthode ne peut donc pas être employée pour l'essai d'un alcool méthylique déjà pur au point de vue des dernières traces d'impuretés qu'il peut encore contenir, parce que les erreurs auxquelles peut donner lieu l'analyse sont plus grandes que la somme des éléments étrangers qui peuvent éventuellement être présents.

Mais il importe d'être renseigné sur la teneur approximative en alcool méthylique d'un produit brut, dans lequel cas une ou deux unités p. 100 en plus ou en moins ne sont pas un obstacle à l'emploi de cette méthode d'analyse, qui est alors tout à fait convenable.

Krell [1] a, le premier, employé la méthode. Celle-ci a été ensuite modifiée par Grodzky et Kræmer [2] et récemment le laboratoire du gouvernement anglais lui a donné une autre forme, qui en fait une méthode tout à fait maniable et dont la description de sa mise en pratique est donnée plus loin (p. 306), à propos de l'essai de l'esprit de bois anglais de dénaturation. Rappelons ici immédiatement que la sûreté de la méthode est en connexion intime avec le mode de construction de l'appareil. Celui-ci doit être construit autant que possible sans emploi de bouchons de liège et de caoutchouc pour la réunion de ses différentes pièces ; il doit en outre être disposé de façon que, sans que l'on soit obligé de séparer le ballon du réfrigérant, ce dernier fasse d'abord refluer toutes les vapeurs condensées et qu'ensuite celles-ci puissent s'écouler dans un récipient. Lorsqu'on a à effectuer fréquemment ces essais, on fait construire par un souffleur de verre un appareil distillatoire spécial. Afin d'atténuer les causes d'erreurs, il faut prendre de très petits ballons et choisir des tubes réfrigérants avec un très petit diamètre.

Dans l'instruction anglaise citée plus haut, on donne pour le calcul des résultats des analyses (voy. p. 307) la formule suivante :

$$\frac{\text{cm}^3 \text{ trouvés d'iodure de méthyle} \times 0{,}647 \times 100}{\text{cm}^3 \text{ d'esprit de bois employés}} = \begin{array}{c}\text{Alcool méthylique}\\ \text{p. 100 en vol.}\end{array}$$

Cette formule ou plutôt le facteur 0,647, qui y sert pour le calcul n'est *pas* exact, parce que avec lui on trouverait beaucoup trop peu d'alcool méthylique.

Comme l'ont déjà montré Grodzki et Kræmer, et ce que ma propre expérience m'a permis également de constater, 5 cm³ de l'alcool méthylique commercial le plus pur donnent, l'opération

[1] *Berliner Berichte*, t. VI, p. 1310.
[2] *Berliner Berichte*, t. VI, p. 1412.

étant faite avec le plus grand soin, 7,40-7,45 cm³ d'iodure de méthyle mesurés sous l'eau à 15°.

Le facteur introduit dans la formule précédente, lequel exprime la quantité d'alcool méthylique correspondant à 1 cm³ d'iodure de méthyle, n'est pas, d'après cela, 0,647, mais :

$$7{,}42 : 5 = 1 : x$$

d'où

$$x = \frac{5 \times 1}{7{,}4} = 0{,}674$$

Il ne semble donc y avoir dans l'instruction anglaise qu'une faute d'impression, à laquelle il faut faire attention lors du calcul des analyses.

Relativement à l'influence de l'acétate de méthyle sur le dosage du méthyle sous forme d'iodure, voyez également l'instruction anglaise.

Mais on parvient avec cette méthode à déterminer la teneur en méthyle de l'esprit de bois brut soumis à l'essai, de façon à pouvoir constater si des produits de valeur lui ont déjà été enlevés.

Si l'on soupçonne une addition d'alcool éthylique (celui-ci n'est pas reconnu par l'essai précédent, mais il est dosé en même temps que l'alcool méthylique, l'iodure d'éthyle formé étant mesuré comme iodure de méthyle), on peut, s'il a été ajouté en grande quantité, reconnaître sa présence en déterminant le point d'ébullition de l'esprit de bois, préalablement déshydraté au moyen de carbonate de potasse.

On obtiendrait un résultat encore plus net en déterminant le point d'ébullition et le poids spécifique du mélange des iodures passé à la distillation.

L'iodure de méthyle bout à 42°,3 et l'iodure d'éthyle à 72°,5, et tandis que l'iodure de méthyle a un poids spécifique de 2,2851 à 15°, celui de l'iodure d'éthyle n'est égal qu'à 1,943 à 15°.

La détermination de ces constantes physiques du distillatum obtenu lors du dosage de l'alcool méthylique suffit donc toujours pour s'assurer de l'absence de quantités d'alcool éthylique tant soit peu grandes. Il a été en outre indiqué un grand nombre d'autres méthodes plus ou moins compliquées pour la recherche

qualitative de l'alcool éthylique à côté de l'alcool méthylique [1].

Si la teneur réelle en méthyle de l'esprit de bois brut a été déterminée d'après la méthode décrite page 306, la détermination des autres produits nommés plus haut n'a plus qu'un intérêt secondaire, notamment pour permettre de tirer des conclusions sur le rendement présumé en esprit de bois de dénaturation et en méthyle.

3. *Détermination de l'acétone.*

Nous avons déjà parlé, à propos de la préparation du méthyle pur, d'une méthode usitée pour la détermination approximative de l'acétone contenue dans l'esprit de bois. Cette méthode est basée sur l'insolubilité de l'acétone dans une lessive de soude à 1,3 de densité, avec laquelle l'esprit de bois est miscible ; pour l'appliquer, on agite dans une éprouvette graduée 20 cm³ d'esprit de bois avec 40 cm³ d'une lessive de soude à 1,3 de densité, et on abandonne ensuite le mélange au repos pendant une demi-heure. Au bout de ce temps, il s'est rassemblé sur la lessive une couche d'acétone généralement colorée en brun foncé par de la résine aldéhyde et des restes de goudron, et dont il suffit maintenant de lire le volume.

Si, au contraire, on veut déterminer d'une façon précise la teneur en acétone, on a recours à la transformation facile et quantitative de celle-ci en iodoforme, que l'on pèse directement (méthode pondérale de Kræmer), ou que l'on dose indirectement en déterminant par voie volumétrique la quantité d'iode non transformée en iodoforme d'un excès d'iode connu (méthode de Messinger).

La première méthode était autrefois très généralement employée pour l'essai du méthyle pur, ainsi que de l'esprit de bois de dénaturation, et tandis que le méthyle pur est maintenant encore essayé d'après cette méthode, le fisc et les poudrières de l'Etat (en Allemagne) emploient depuis quelque temps la méthode volumétrique de Messinger, qui est d'une exécution beaucoup plus rapide, et donne des résultats très uniformes lorsqu'elle est appli-

[1] Voy. *Comptes rendus*, t. LXXXII, p. 768; *Chemiker Zeitung, Repertorium*, 1887, p. 25; *Berliner Berichte*, 1876, p. 638.

quée convenablement. Dans l'instruction officielle relative à l'essai de l'esprit de bois pour dénaturation, qui est donnée plus loin, cette méthode est exactement décrite.

Méthode de Kræmer. — La transformation de l'acétone en iodoforme est basée sur les équations suivantes :

$$2CH^3COCH^3 + 12KOI = 2CH^3COCI^3 + 6KOH + 6KI.$$
$$2CH^3COCI^3 + 2KOH = 2CHI^3 + 2KC^2H^3O^2$$

Dans la méthode de Kræmer, on transforme l'acétone en iodoforme avec un grand excès d'iode et d'alcali, et l'iodoforme produit est dissous dans de l'éther. De la solution éthérée, dont le volume est connu, on évapore une partie aliquote sur un verre de montre pesé, on dessèche et on repèse.

L'esprit de bois ou l'acétone à essayer doit être étendu de façon qu'il en résulte une solution à 1 p. 100 environ d'acétone. Avec de plus fortes concentrations, on obtient, en employant les quantités de réactifs indiquées plus loin, des résultats erronés, c'est-à-dire trop bas.

On doit connaître la teneur approximative en acétone de l'esprit de bois brut, et le procédé par agitation avec une lessive de soude est tout à fait convenable pour cela. L'esprit de bois ayant d'abord été convenablement étendu, on en verse 1 cm^3 dans un tube gradué, d'un diamètre pas trop grand, et qui peut être fermé avec un bouchon de verre bien rodé; on ajoute ensuite 10 cm^3 de solution normale de soude double (80 gr. NaOH dans 1 litre). On agite le tube, afin de mélanger les deux liquides et, tout en continuant l'agitation (il faut pour cela une certaine habitude), on y fait tomber goutte à goutte 5 cm^3 de solution normale d'iode (1 litre = 254 gr. d'iode).

L'iodoforme séparé est maintenant dissous par agitation avec 10 cm^3 d'éther absolument exempt d'alcool et sur lequel la potasse caustique et l'iodure de potassium sont sans action, opération qui doit être faite avec toutes les précautions nécessaires pour éviter une perte de solution éthérée. C'est pour cela qu'il faut faire en sorte que le bouchon de verre ferme bien exactement le tube. L'éther contenant de l'alcool donne également de l'iodoforme. L'éther

impur ne résistant pas à l'essai par la potasse caustique et l'iodure de potassium, comme l'expérience l'a montré, met en liberté de l'iode lors de l'évaporation de la solution éthérée, ce qui donne lieu à des pertes.

Lorsque, après avoir agité avec précaution, tout l'iodoforme est entré en solution, on détermine le volume de la couche éthérée en plaçant le tube dans de l'eau à 15°; cela fait, on en dépose une partie aliquote — 5 cm³ — sur un verre de montre taré, et on la laisse évaporer à la lumière diffuse dans un lieu exempt de poussières. On place ensuite le verre de montre dans l'exsiccateur, en mettant à côté de lui un vase contenant de l'acide sulfurique frais. Au bout de deux heures, le poids constant étant ordinairement atteint, on pèse le verre de montre avec le résidu. 1 molécule d'iodoforme = 394 correspond à 1 molécule d'acétone = 58.

Si l'on a employé pour ce dosage 1 cm³ de l'esprit de bois convenablement étendu, dans lequel il s'agissait de déterminer l'acétone, et si on représente par :

v = les centimètres cubes d'esprit de bois employés,
s = le poids spécifique de ce dernier,
V = le volume total de la dilution exprimé en centimètres cubes,
n = le volume de la solution éthérée d'iodoforme à 15° en centimètres cubes,
m = la partie aliquote, en centimètres cubes, de la solution éthérée soumise à l'évaporation,
et a = la quantité d'iodoforme trouvée,

on a la quantité d'acétone en poids p. 100 contenue dans l'esprit de bois d'après la formule suivante :

$$\frac{V \times \frac{a \times 0{,}1513 \times n}{m}}{v \times s} = \text{grammes d'acétone dans 100 gr. d'esprit de bois.}$$

Il faut avec cette méthode au moins deux ou trois heures pour obtenir un résultat, et c'est surtout à cause de cela que l'on a donné la préférence à la méthode volumétrique de Messinger, à l'aide de laquelle un dosage peut être effectué en 10-15 minutes

environ. Les résultats fournis par les méthodes de KRÆMER et de MESSINGER ne sont pas parfaitement concordants; d'après la méthode de KRÆMER, on trouve, en effet, toujours moins, et ces différences se présentent principalement lors de la détermination de *très petites quantités d'acétone*, par exemple, dans le méthyle pur contenant environ 0,03 p. 100 d'acétone. Avec ces quantités extrêmement faibles, les erreurs de l'analyse même les plus minimes se font sentir, et il arrive fréquemment que l'on trouve, d'après KRÆMER, 0,02, et d'après MESSINGER 0,04 p. 100 d'acétone, par conséquent le double. Lorsqu'il s'agit de grandes quantités d'acétone, les différences restent dans des limites normales, de sorte qu'on peut dire que dans ce cas les résultats des deux méthodes sont *semblables*.

Les résultats plus faibles de ces quelques minimes fractions de l'unité p. 100 donnés par la méthode de KRÆMER doivent être attribués aux pertes inévitables qui se produisent dans le dosage par cette méthode, et cela devrait être la raison pour laquelle les producteurs de méthyle préfèrent encore aujourd'hui la méthode de KRÆMER pour la détermination quantitative de l'acétone dans le méthyle pur.

Méthode volumétrique de Messinger. — La méthode volumétrique de MESSINGER est également basée sur la transformation de l'acétone en iodoforme par un excès d'iode en solution alcaline.

La méthode correspond aux équations déjà données précédemment :

$$2CH^3COCH^3 + 12KOI = 2CH^3COCI^3 + 6KOH + 6KI.$$
$$2CH^3COCI^3 + 2KOH = 2CHI^3 + 2KC^2H^3O^2.$$

L'iode en excès entre en dissolution sous forme d'hypoiodite de potassium et d'iodure de potassium, d'après l'équation :

$$I^2 + 2KOH = KOI + KI + H^2O.$$

Si, après la formation de l'iodoforme, on acidifie le produit de la réaction, tout l'iode non transformé en iodoforme, et qu'on trouve sous forme d'un mélange d'hypoiodite de potassium et d'iodure de potassium, est mis en liberté et peut être déterminé par titrage à la manière ordinaire avec une solution d'hyposulfite $\frac{n}{10}$.

D'après les équations précédentes, 1 molécule d'acétone (58,06) consomme 3 molécules d'iode (761) pour former de l'iodoforme.

D'après cela :

$$\text{Acétone} = \text{quantité d'iode consommée} \times \frac{58,06}{761,1},$$

ou

$$\text{Acétone} = \text{quantité d'iode consommée} \times 0,07628$$

Pour effectuer le dosage, les solutions suivantes sont nécessaires :

1. Solution de soude (NaOH) $\frac{n}{1}$.
2. Solution d'iode $\frac{n}{5}$.
3. Solution d'acide sulfurique (H^2SO^4) $\frac{n}{1}$.
4. Solution d'hyposulfite de soude $\frac{n}{10}$.
5. Solution d'amidon fraîche.

On prépare cette dernière solution quelques instants avant de s'en servir, en agitant du pain azyme en petits fragments (que l'on peut se procurer dans toute pharmacie) avec de l'eau tiède et filtrant. Ces opérations ne demandent que quelques minutes et on obtient une solution d'amidon d'une limpidité irréprochable et donnant des réactions très nettes. Comme dans les raffineries d'esprit de bois, ces déterminations se répètent chaque jour, on prend des dispositions en conséquence. La lessive de soude $\frac{n}{1}$ et l'acide sulfurique $\frac{n}{1}$ se trouvent dans des flacons, dont les bouchons en liège sont traversés par des pipettes jaugées de 50 cm³. La solution d'iode et la solution d'hyposulfite de soude sont versées au moyen de burettes qui, à l'aide de l'un des dispositifs de remplissage connus, sont reliées aux flacons les contenant.

Avant d'employer les réactifs pour l'analyse, on les soumet à un essai simulé, afin de savoir s'ils ne renferment pas eux-mêmes des impuretés (par exemple, de l'azotite de sodium), qui peuvent être la cause de perturbations.

A cet effet, on verse, dans un flacon d'Erlenmeyer, de 250 cm³, 25 cm³ de NaOH $\frac{n}{1}$, et on y fait ensuite couler 25 cm³ de solution d'iode $\frac{n}{5}$.

Cela fait, on bouche le flacon, puis on l'abandonne à lui-même pendant 10 minutes environ à la température de l'appartement, et au bout de ce temps on ajoute 25 cm³ de H^2SO^4 $\frac{n}{1}$, après quoi on titre avec l'hyposulfite $\frac{n}{10}$, en employant la solution d'amidon.

Si les solutions avaient été préalablement titrées exactement l'une par rapport à l'autre, on ne doit pas avoir besoin, pour ce dernier titrage, de plus de 50 cm³ d'hyposulfite $\frac{n}{10}$. Les différences qui peuvent être constatées doivent être prises en considération lors des dosages d'acétone.

Afin d'obtenir des résultats exacts, il est absolument nécessaire d'employer pour la transformation de l'acétone en iodoforme un excès d'iode au moins égal à 25 p. 100.

Lorsque la teneur en acétone est inconnue, il est par suite nécessaire d'en effectuer un dosage préliminaire par agitation avec une lessive de soude. Si alors on n'obtient pas de séparation, on a ordinairement affaire à des solutions au-dessous de 2 à 3 p. 100.

Le mieux est d'employer une solution d'acétone à 0,50 p. 100 environ et on procède comme il suit :

10 cm³ de la solution d'acétone sont versés dans le ballon de 250 cm³ déjà mentionné précédemment, puis on ajoute 50 cm³ de NaOH $\frac{n}{1}$ mesurés avec une pipette, et ensuite on fait couler lentement 50 cm³ de solution d'iode $\frac{n}{5}$. On met de côté pendant 10 à 15 minutes environ en agitant fréquemment, on ajoute ensuite en lavant le bouchon 50 cm³ de H^2SO^4 $\frac{n}{1}$, afin de mettre en liberté l'iode en excès, et on titre avec la solution d'hyposulfite $\frac{n}{10}$, en ajoutant, vers la fin du titrage, de la solution d'amidon.

Les centimètres cubes d'hyposulfite $\frac{n}{10}$ exigés pour ce titrage sont — en tenant compte éventuellement d'une correction — convertis en centimètres cubes d'hyposulfite $\frac{n}{5}$ et ensuite retranchés des centimètres cubes de solution d'iode $\frac{n}{5}$ employés. La différence donne la quantité d'iode qui a été nécessaire pour la formation de l'iodoforme.

Si l'on a employé 10 cm³ d'une solution d'acétone étendue comme il est dit plus haut, on trouve les grammes d'acétone contenus dans 100 gr. d'esprit de bois d'après la formule suivante :

$$\frac{V \times n \times 0{,}19365}{v \times s} = \text{grammes d'acétone dans 100 gr. d'esprit de bois ou d'alcool méthylique,}$$

dans laquelle :

v = la quantité en centimètres cubes d'esprit de bois ou d'alcool méthylique employée primitivement.

s = le poids spécifique de l'esprit de bois.

V = le volume total de la dilution en centimètres cubes.

n = les centimètres cubes de solution d'iode $\frac{n}{5}$ employés.

Relativement à d'autres modes d'application de la méthode de Messinger, voyez plus loin : Analyse de l'esprit de bois pour dénaturation.

Méthode de Denigès. — Denigès[1] a fait connaître dans ces derniers temps une troisième méthode de dosage de l'acétone, qui peut être pondérale ou volumétrique et dont je vais donner la description à peu près dans les propres termes de l'auteur.

Le procédé est basé sur la propriété que possède l'acétone de donner avec un grand excès de sulfate mercurique un précipité cristallin de la formule :

$$[(SO^4Hg)^2\ 3HgO]^3\ 4CO\ (CH^3)^2,$$

qui, après dessiccation à 110°, offre la composition :

$$(SO^4Hg)^2\ .\ 3HgO\ .\ CO\ (CH^3)^2.$$

Le poids moléculaire élevé de la combinaison produite permet la recherche de quantités d'acétone même très petites. Le réactif mercuriel nécessaire se compose d'une solution de 5 gr. d'oxyde mercurique dans un mélange chaud de 20 cm³ d'acide sulfurique et de 100 cm³ d'eau. D'après cette méthode, l'acétone peut être déterminée dans l'eau, dans l'alcool méthylique et dans l'alcool éthylique aussi bien qualitativement que quantitativement. Pour la recherche qualitative de l'acétone[2] dans des solutions aqueuses,

[1] *Journal de pharmacie et de chimie*, 1899, t. IX, p. 7.
[2] *Pharm. Centralblatt*, t. XL, 1899, p. 217.

celles-ci doivent contenir tout au plus 10 gr. d'acétone par litre, tandis que la teneur des solutions méthylalcooliques doit s'élever à 20 gr. De la solution aqueuse diluée, si c'est nécessaire, de façon à avoir la teneur indiquée, on mélange 2 cm³ avec 2 cm³ de réactif et on plonge le tube contenant le mélange dans de l'eau en vive ébullition. Si, au bout de dix minutes d'ébullition, il ne s'est pas produit de trouble, le liquide essayé ne renferme pas d'acétone. Dans le cas de la présence d'une quantité d'acétone même très minime, il se produit un précipité ou un trouble, apparaissent subitement, mais jamais avant quarante-cinq secondes. On peut encore reconnaître de cette façon 2 cgr. d'acétone dans 1 litre. Avec les solutions dans l'alcool méthylique, on opère comme il vient d'être dit, mais en ajoutant 2 cm³ du réactif à 1 cm³ de la solution à essayer étendue avec 1 cm³ d'eau, parce que l'alcool méthylique concentré donne seul un précipité. On peut dans ce cas reconnaître jusqu'à 3 cgr. par litre. Les solutions dans l'alcool éthylique doivent être préalablement diluées de façon qu'elles contiennent tout au plus 2 p. 100 d'alcool.

Pour la *détermination quantitative*, on met dans un ballon de verre de 90 cm³ de capacité 25 cm³ du réactif et 25 cm³ de la solution d'acétone, qui ne doit pas contenir plus de 50 mgr. d'acétone et tout au plus 10 p. 100 d'alcool méthylique ou 1 p. 100 d'alcool éthylique, et on chauffe au bain-marie à l'ébullition, en maintenant celle-ci pendant dix minutes. On laisse ensuite refroidir, on rassemble le précipité sur un filtre pesé, on lave avec 75-100 cm³ d'eau froide, on dessèche à 100° et l'on pèse. En multipliant par 0,06, on trouve la quantité de l'acétone contenue dans les 25 cm³ employés. Le dosage du mercure resté en solution conduit encore plus rapidement au but. Pour effectuer ce dosage, on complète le volume de la solution à 100 cm³, après que le précipité s'est déposé, on filtre et on titre 20 cm³ du liquide filtré d'après la méthode de l'auteur. On mélange ces 20 cm³ de filtratum avec 15 cm³ d'ammoniaque, 50-60 cm³ d'eau et 10 cm³ d'une solution normale décime de cyanure de potassium (dont le titre a été déterminé en solution ammoniacale, avec l'iodure de potassium comme indicateur, par rapport à une solution normale décime d'azotate d'argent), on ajoute ensuite quelques gouttes d'une solution d'io-

dure de potassium à 20 p. 100 et on titre avec le nitrate d'argent jusqu'à trouble persistant. Si l'on représente par n le nombre de centimètres cubes de solution d'azotate d'argent normale décime employés, $n - 0,4 \times 0,3$ donne la quantité d'acétone contenue dans les 25 cm³ de solution employés pour le titrage.

Comme les 25 cm³ pris pour l'analyse d'après la méthode qui vient d'être décrite ne doivent pas contenir plus de 50 mgr. d'acétone, une détermination approximative de la teneur est nécessaire. L'auteur se sert pour cela d'un procédé auquel il a donné le nom de *procédé chronométrique* et qui repose sur ce fait, que le temps au bout duquel apparaît subitement le précipité est inversement proportionnel à la teneur en acétone. Dans un tube à essais, long de 16 à 18 cm. et de 18 mm. de diamètre intérieur, on mélange 2 cm³ du réactif avec 2 cm³ de la solution d'acétone étendue à 1/100. On verse dans un ballon d'Erlenmeyer à moitié rempli d'eau en vive ébullition, on continue à faire bouillir et on note les secondes écoulées du moment où l'on a versé le mélange dans le ballon jusqu'à l'apparition du précipité. Si ce temps s'élève à moins de 90 secondes, le liquide doit encore être étendu : à 1/5, s'il s'est écoulé une minute, à 1/2 ou 2/5 s'il s'est écoulé 75 secondes avant l'apparition du précipité. Si au contraire le temps est beaucoup supérieur à 3 minutes, il sera convenable de chercher à trouver la concentration voulue en diluant plus faiblement la solution primitive.

Les autres méthodes proposées pour le dosage de l'acétone n'ayant pas été adoptées dans l'industrie de la carbonisation du bois, nous pouvons nous dispenser d'en parler.

4. *Détermination de l'alcool allylique.*

Le troisième produit qui intéresse l'acheteur d'esprit de bois est l'alcool allylique, $CH^2.CH.CH^2OH$, contenu dans ce dernier. La teneur en alcool allylique n'est que relativement faible (0,3 à 0,5 p. 100) et comme cet alcool, qui est un produit contenant de l'eau, entre en ébullition à 90-100° environ, on le rencontre dans les produits de queue de la rectification de l'alcool méthylique, desquels il est isolé comme il a été dit précédemment et ensuite

ajouté dans la proportion voulue à l'esprit de bois pour dénaturation.

La détermination de l'alcool allylique est basée sur la faculté d'addition directe qu'il présente pour le brome, comme alcool non saturé du groupe $C^2H^{2n}O$. Lors de l'union de 2 atomes de brome avec 1 molécule d'alcool allylique, 2 molécules de brome ajoutées (160) indiqueraient 1 molécule d'alcool allylique (58). Mais ces proportions stœchiométriques ne peuvent pas, lors de la bromuration d'esprit de bois brut ou d'esprit de bois pour dénaturation, représenter exactement les quantités d'allyle réellement présentes, parce que lors de la bromuration de ce dernier, les corps étrangers se trouvant à côté de l'allyle ne sont pas sans influence sur le brome.

Relativement à la solution de brome et à l'opération de la bromuration, nous renverrons aux instructions concernant l'essai de l'esprit de bois pour dénaturation (p. 302, 304 et 305), en recommandant tout spécialement l'emploi de la méthode indiquée dans l'instruction allemande (p. 302).

Si l'on se sert d'une solution de brome contenant 0,703 de brome et, si pour la décoloration de cette quantité de brome on consomme 30 cm^3 environ d'esprit de bois, cela indique 1-1,25 p. 100 environ d'alcool allylique dans l'esprit de bois essayé.

5. *Détermination de l'acétate de méthyle.*

Parmi les autres corps à considérer lors de l'analyse de l'esprit de bois brut, il ne reste plus à mentionner que l'acétate de méthyle, qui se forme pendant la carbonisation aux dépens de vapeurs de méthyle et d'acide acétique. En tout cas, le vinaigre de bois brut renferme une grande quantité de méthyle sous forme d'acétate qui s'est décomposé en majeure partie en ses éléments, lors de son passage à travers le lait de chaux du système à trois chaudières et de la première rectification des flegmes méthyliques, effectuée le plus souvent avec addition de chaux; une certaine quantité se soustrait cependant à la saponification et c'est pour cela que l'acétate de méthyle constitue un des éléments de l'esprit de bois brut.

La détermination a lieu par saponification avec une lessive de soude, comme cela est indiqué dans l'instruction anglaise relative à l'essai de l'esprit de bois pour dénaturation.

II. Analyse de l'esprit de bois pour dénaturation

Nous arrivons maintenant à l'essai de l'esprit de bois pour dénaturation, dont le mode de préparation a déjà été décrit précédemment.

Malgré la grande variété des substances proposées comme agents de dénaturation, dont le nombre s'accroît d'ailleurs encore chaque année de quelques-unes, aucune autre n'a jusqu'à présent été trouvée aussi convenable pour la dénaturation de l'alcool que l'esprit de bois dit de dénaturation qui, par suite de la séparation de l'alcool méthylique de l'esprit de bois brut, contient sous une forme concentrée les produits qui accompagnent ce dernier. Ce n'est pas, par conséquent, l'alcool méthylique qui agit comme dénaturant — il est à l'état pur tout aussi potable que l'alcool éthylique — mais les produits qui l'accompagnent, surtout les cétones et l'alcool allylique. Jusqu'à présent, on n'est pas encore parvenu à éliminer ces produits d'une façon absolument complète de l'alcool dénaturé.

Comme les autres propriétés des produits dénaturés avec l'esprit de bois n'ont rien de particulièrement désagréable, ils ont encore leur prix, et comme l'adoption de ce produit comme agent de dénaturation a beaucoup facilité le travail des raffineries d'esprit de bois, la plupart des Etats exigeant la dénaturation ont admis comme agent de dénaturation un produit déterminé de la distillation de l'esprit de bois brut.

Nous allons maintenant indiquer dans les pages suivantes les conditions exigées de l'esprit de bois de dénaturation dans différents Etats (Allemagne, Autriche, Angleterre, France), ainsi que les méthodes d'essai qui y sont en vigueur.

Essai de l'esprit de bois de dénaturation allemand conformément aux instructions officielles.

1. *Couleur.* — La couleur de l'esprit de bois ne doit pas être plus foncée que celle d'une dissolution de 2 cm³ de solution normale décime d'iode dans 1 litre d'eau distillée.

2. *Point d'ébullition.* — 100 cm³ d'esprit de bois sont introduits dans un ballon en cuivre à col court et de 180 à 200 cm³ de capacité, et le ballon est placé sur une plaque d'amiante munie d'une entaille circulaire de 30 mm. de diamètre. Dans le col de ce ballon est fixé un tube bouilleur long de 170 mm., large de 12 mm., muni d'une boule et qui, latéralement, à 1 cm au-dessus de celle-ci, est mis en communication avec un réfrigérant de Liebig, dont l'enveloppe d'eau a au moins 400 mm. de longueur. Par l'orifice supérieur du tube bouilleur, on introduit un thermomètre vérifié officiellement et indiquant les températures de 0 à 200°, en le disposant de façon que le réservoir à mercure se trouve dans le milieu de la boule. La distillation est conduite de telle sorte qu'il passe par minute environ 5 cm³ de distillatum; ce dernier est recueilli dans une éprouvette de verre graduée en centimètres cubes. A 75° et sous la pression barométrique normale de 760 mm., il doit être passé au moins 90 cm³.

Si pendant la distillation la hauteur barométrique n'est pas égale à 760 mm., il faut ajouter ou retrancher 1° par 30 mm.; par exemple, à 770 mm. de pression barométrique 90 cm³ doivent être passés à 75°,3 et à 750 mm. de hauteur barométrique il doit être passé de 90 cm³ à 74° 7.

3. *Miscibilité avec l'eau.* — 20 cm³ d'esprit de bois doivent donner avec 40 cm³ d'eau un mélange limpide ou seulement un peu opalescent.

4. *Acétone.*

a. *Séparation avec la lessive de soude.* — En agitant 20 cm³ d'esprit de bois avec 40 cm³ d'une lessive de soude à 1,3 de densité, il doit s'être séparé au bout d'une demi-heure au moins 5 cm³ de l'esprit de bois.

b. *Titrage.* — 1 cm³ d'un mélange de 10 cm³ d'esprit de bois avec 90 cm³ d'eau est mélangé avec 10 cm³ d'une solution de soude binormale. On ajoute ensuite, en agitant, 40 cm³ de solution d'iode normale décime et trois minutes après le commencement de l'addition de la solution d'iode on acidifie avec de l'acide sulfurique dilué. L'excès de l'iode est titré avec une solution normale décime d'hyposulfite de sodium, en ajoutant à la fin quelques gouttes de solution d'amidon. Au moins 22 cm³ de la solution d'iode normale

décime doivent être combinés par l'esprit de bois. La température des liquides doit pendant l'expérience être entre 15 et 20°. La solution acidifiée doit soit rester incolore, soit le devenir après l'addition de 4 cm³ tout au plus de solution d'hyposulfite.

5. *Pouvoir absorbant pour le brome.* — 100 cm³ d'une solution de bromate et de bromure de potassium, préparée comme il est dit plus loin, sont mélangés avec 20 cm³ d'un acide sulfurique dilué à 1,29 de densité. A ce mélange, qui représente une solution de 0,703 gr. de brome, on ajoute goutte à goutte et en agitant, jusqu'à décoloration persistante, l'esprit de bois contenu dans une burette graduée en dixièmes de centimètre cube et munie d'un tube d'écoulement avec orifice suffisamment large (2 mm. de diamètre intérieur environ). On s'arrange de façon qu'il s'écoule par minute à peu près 10 cm³ d'esprit de bois. Pour obtenir la décoloration, il ne doit pas falloir plus de 30 cm³ et moins de 20 cm³ d'esprit de bois.

L'essai du pouvoir absorbant pour le brome doit toujours être effectué en plein jour; la température des liquides ne doit pas dépasser 20°.

Instruction pour la préparation de la solution de bromate et de bromure de potassium.

2,447 gr. de bromate de potassium et 8,719 gr de bromure de potassium, préalablement desséchés à 100° pendant deux heures au moins, et ensuite refroidis dans l'exsiccateur, sont pesés et dissous dans l'eau, après quoi la solution est étendue à 1 litre. Avant leur emploi, les sels doivent avoir été essayés au point de vue de leur pureté.

Instruction du gouvernement austro-hongrois pour l'essai de l'esprit de bois de dénaturation.

1. *Couleur.* — La couleur de l'esprit de bois doit correspondre au type de coloration prescrit[1].

[1] Chaque type de coloration se compose d'un petit flacon d'épreuve de grandeur et de forme déterminées et de deux plaques de verre jaune, dont l'une sert de plaque de réserve. On peut se procurer ces types de coloration par l'entremise de l'économat de la direction des finances à Vienne.

Pour effectuer la comparaison avec le type de coloration, on verse l'esprit de bois dans le petit flacon d'épreuve destiné à cet essai et on pose le flacon par sa large surface sur une feuille de papier blanc à côté du type de coloration.

2. *Poids spécifique.* — Le poids spécifique de l'esprit de bois ne doit pas être supérieur à 0,840, c'est-à-dire que sa force, déterminée à l'aide d'un alcoomètre centésimal contrôlé, ne doit pas, après réduction à la température normale de 13° R., être inférieure à 88 p. 100.

3. *Température d'ébullition.* — 100 cm³ d'esprit de bois sont introduits dans un ballon en métal; dans le col de ce dernier est fixé un tube bouilleur muni d'une boule qui, au moyen d'un ajutage latéral, est mis en communication avec un réfrigérant de Liebig. Par l'orifice supérieur du tube, on introduit un thermomètre centigrade vérifié officiellement[1], dont le réservoir à mercure descend jusqu'au-dessous de l'ajutage. Le ballon est chauffé seulement de façon que le distillatum qui passe s'écoule goutte à goutte du réfrigérant. Le distillatum est recueilli dans une éprouvette graduée, et lorsque le thermomètre marque 75°, il doit être passé, à la pression barométrique normale, au moins 90 cm³.

Si la hauteur barométrique diffère de la normale, il faut ajouter ou retrancher 1° par 30 mm; par exemple, à 770 mm., 90 cm³ doivent être passés à 75°,3 et à 750 mm. la même quantité doit avoir distillé à 74°,7.

4. *Miscibilité avec l'eau.* — 20 cm³ d'esprit de bois doivent donner avec 40 cm³ d'eau un mélange limpide ou seulement légèrement opalescent.

5. *Séparation avec la lessive de soude.* — En agitant 20 cm³ d'esprit de bois avec 40 cm³ de lessive de soude à 1,3 de densité, il doit se séparer au bout d'une demi-heure 5 cm³ au moins de l'esprit de bois[2].

[1] On se sert pour l'essai de l'esprit de bois de thermomètres centigrades indiquant à ± 0°,25 près les températures de — 1 à + 80 °.

[2] L'opération doit être effectuée de la manière suivante :

On doit employer pour l'agitation des quantités prescrites d'esprit de bois et de lessive de soude une éprouvette graduée d'une contenance de 100 cm³ et qui peut être fermée à l'aide d'un bouchon de verre rodé. L'agitation elle-même doit avoir lieu en direction horizontale, pendant une demi-heure et d'une façon modérée.

6. *Pouvoir absorbant pour le brome.* — 100 cm³ d'une solution de bromate et de bromure de potassium, préparée d'après l'instruction donnée plus loin, sont mélangés avec 20 cm³ d'un acide sulfurique étendu comme il est également dit plus loin. A ce mélange, qui représente une solution de 0,703 gr. de brome, on ajoute goutte à goutte, à l'aide d'une burette graduée en dixièmes de centimètre cube, en agitant continuellement, l'esprit de bois à essayer, en s'arrêtant lorsque la décoloration est devenue persistante. Il ne doit pas falloir, pour obtenir la décoloration, plus de 30 cm³ et moins de 20 cm³ d'esprit de bois.

Les essais relatifs au pouvoir absorbant pour le brome doivent être effectués en plein jour[1].

Instruction pour la préparation des éléments de la solution de brome.

a. *Sels bromiques.* — Après une dessiccation de deux heures au moins à 100° et refroidissement dans l'exsiccateur, 2,447 gr. de bromate de potassium et 8,719 gr. de bromure de potassium, essayés préalablement au point de vue de leur pureté, sont pesés et ensuite dissous dans l'eau. La solution est complétée à 1 litre.

b. *Acide sulfurique dilué.* — On mélange 1 volume d'acide sulfurique concentré avec 3 volumes d'eau. On laisse refroidir le mélange.

Instruction du gouvernement anglais pour l'essai de l'esprit de bois de dénaturation.

L'esprit de bois doit être suffisamment impur pour pouvoir être mélangé à l'alcool à méthyler dans la proportion de : une partie d'esprit de bois et neuf parties d'alcool pur. Suivant l'opinion du

[1] Pour ce qui concerne cet essai, il faut procéder de la manière suivante : La préparation du mélange de la solution des sels bromiques avec l'acide sulfurique doit toujours être effectuée deux fois et à chaque fois dans un petit flacon de verre d'une contenance de 200 cm³ et muni d'un bouchon de même matière. A ce mélange, on ajoute en une seule fois dans l'un des flacons à l'aide d'une burette graduée en dixièmes de centimètre cube, 20 cm³ d'esprit de bois, tandis qu'au mélange contenu dans l'autre flacon on ajoute de la même façon 30 cm³ d'esprit de bois, et on observe les deux flacons, en les agitant fréquemment et modérément. Au bout de six minutes la solution de brome mélangée avec 20 cm³ d'esprit de bois doit encore être nettement colorée en jaune, tandis que celle qui a été additionnée de 30 cm³ d'esprit de bois, doit déjà être décolorée.

directeur du laboratoire du gouvernement, ce mélange est tellement répugnant qu'il ne peut être ingéré par l'homme ni seul, ni étendu avec d'autres spiritueux.

L'esprit de bois admis pour la dénaturation doit satisfaire aux exigences suivantes :

a. Pour la décoloration d'une solution contenant 0,5 gr. de brome, il ne doit pas falloir plus de 30 cm³ d'esprit de bois (allyle).

b. L'esprit de bois doit être neutre au tournesol ou seulement faiblement alcalin et pour la neutralisation de 25 cm³, il ne doit pas falloir moins de 5 cm³ d'acide normal décime, avec emploi de l'orange de méthyle comme indicateur (amines, pyridines et autres bases organiques qui peuvent être titrées avec l'orange de méthyle comme indicateur).

L'esprit de bois doit contenir :

a. Au moins 72 p. 100 en volumes d'alcool méthylique.

b. Pas plus de 10 gr. d'acétone, d'aldéhyde et de cétones supérieures, dosées par transformation en iodoforme, d'après la méthode de Messinger, dans 100 cm³.

c. Pas plus de 3 gr. d'éthers dans 100 cm³, déterminés à l'état d'acétate de méthyle par saponification.

Le mode d'exécution des essais qui précèdent, tel qu'il est pratiqué dans le laboratoire du gouvernement, a été publié pour l'usage du commerce. Nous allons l'indiquer dans les pages suivantes.

Décoloration du brome.

La solution normale de brome est préparée par dissolution de 12,406 gr. de bromure de potassium et de 3,481 gr. de bromate de potassium dans 1 litre d'eau distillée fraîchement bouillie.

50 cm³ de cette solution normale (= 0,5 gr. de brome) sont introduits dans un flacon de 200 cm³, muni d'un bouchon de verre rodé avec soin. On ajoute ensuite 10 cm³ d'acide sulfurique étendu (1 + 4), et on agite un peu. Au bout de quelques minutes, on fait couler lentement l'esprit de bois contenu dans une burette dans la solution de brome brun clair, jusqu'à décoloration de cette

dernière. On ne doit pas employer pour cela plus de 30 cm³ d'esprit de bois.

Essai alcalimétrique avec orange de méthyle.

L'esprit de bois doit être faiblement acide à la phénolphtaléïne, modérément alcalin ou neutre, plus rarement acide au tournesol et toujours alcalin à l'orange de méthyle, à cause des bases organiques qu'il renferme, lesquelles ne sont indiquées ni par le tournesol, ni par la phénolphtaléïne.

On met dans deux gobelets de verre 25 cm³ d'esprit de bois et, avec une solution acide normale décime, on titre dans l'un des gobelets en se servant de quelques gouttes de solution de tournesol et dans l'autre en employant de l'orange de méthyle. Pour la neutralisation avec le tournesol comme indicateur, il faut environ 0,1-0,2 cm³ d'acide normal décime (ammoniaque). L'échantillon titré avec l'orange de méthyle offre une alcalinité totale plus grande et il faut pour la neutralisation 5 à 6 cm³ d'acide normal décime.

L'alcalinité totale qui, avec le tournesol est trouvée plus faible, est désignée sous le nom d'*alcalinité à l'orange de méthyle*, et il ne doit pas falloir pour la neutralisation de 25 cm³ d'esprit de bois moins de 5 cm³ d'acide normal décime.

Détermination de l'alcool méthylique.

22 gr. d'iode grossièrement pulvérisé et 5 cm³ d'eau distillée sont introduits dans un petit ballon, et celui-ci est placé dans de l'eau glacée, afin de refroidir son contenu. On ajoute ensuite 5 cm³ d'esprit de bois (à 60° overproof), on bouche le ballon, on agite doucement son contenu et on le met pendant 10 à 15 minutes dans un bain d'eau glacée.

Le refroidissement étant complet, on ajoute au mélange d'esprit de bois et d'iode, 2 gr. de phosphore rouge, et le petit ballon est immédiatement relié à un réfrigérant à reflux.

La réaction commence bientôt et on doit la modérer en plaçant le ballon dans un bain d'eau froide, parce qu'il pourrait se perdre de l'esprit de bois, si la réaction était trop vive. Au bout de 15 à

20 minutes, lorsqu'on s'aperçoit que la réaction a perdu de son intensité, on chauffe peu à peu le bain à 75°, et agitant fréquemment le petit ballon, on l'expose à cette température pendant 15 à 20 minutes. Le bain est ensuite enlevé et l'appareil est abandonné à lui-même pendant une heure environ, afin qu'il se refroidisse complètement. Le réfrigérant est alors placé de façon à permettre de recueillir le produit de la distillation et maintenant l'iodure de méthyle formé distille lentement — d'abord à basse température et vers la fin seulement le bain-marie étant en ébullition. L'extrémité étirée en pointe du réfrigérant plonge dans de l'eau, qui se trouve dans une éprouvette graduée. L'iodure de méthyle se rassemble sous l'eau, et son volume est lu à la température de 15°.

La richesse centésimale volumétrique en alcool méthylique de l'esprit de bois essayé est donnée par la formule suivante :

$$\frac{\text{cm}^3 \text{ d'iodure de méthyle trouvés} \times 0{,}647^1 \times 100}{\text{cm}^3 \text{ d'esprit de bois employés}} = \text{Richesse centésimale volumétrique en alcool méthylique.}$$

ou, si on emploie 5 cm³ d'esprit de bois :

$$\text{cm}^3 \text{ d'iodure de méthyle trouvés} \times 12{,}94^1 = \text{Richesse centésimale volumétrique en alcool méthylique.}$$

Dans ce procédé, les esters, les acétates donnent également de l'iodure de méthyle, et c'est pour cela qu'il faut retrancher de l'alcool méthylique, trouvé d'après les formules précédentes, une quantité correspondante d'alcool méthylique. Au point de vue pratique, il n'y a cependant que l'acétate de méthyle qui se rencontre dans l'esprit de bois en quantités capables d'influencer les résultats obtenus comme il vient d'être dit. Les grammes d'acétate de méthyle, trouvés dans 100 cm³ d'après la méthode qui sera indiquée plus loin, multipliés par 0,5405 donnent la quantité d'alcool méthylique à retrancher de la richesse centésimale en méthyle calculée avec le volume d'iodure de méthyle trouvé.

Essai pour acétone. — 25 cm³ de soude normale sont introduits dans un flacon de 200 cm³ de capacité, muni d'un bouchon de

[1] Les nombres 0,647 et 12,94 sont évidemment des erreurs d'impression et doivent être remplacées par 0,674 et 12,48; voy. le même calcul p. 288.

verre. On ajoute ensuite 0,5 cm³ d'esprit de bois. Après agitation, on met de côté pendant 5 à 10 minutes. A l'aide d'une burette, on fait ensuite couler lentement, goutte à goutte, en agitant continuellement une solution d'iode $\frac{n}{5}$, jusqu'à ce que la partie supérieure de la solution soit complètement limpide, après un repos de quelques minutes. On ajoute encore quelques centimètres cubes de solution d'iode, et pour obtenir des résultats uniformes il doit y avoir un excès d'iode d'au moins 25 p. 100. Après agitation, on met de nouveau le mélange de côté pendant 10 à 15 minutes et on ajoute ensuite 25 cm³ d'acide sulfurique normal. L'excès d'iode présent est ainsi mis en liberté, et on le titre avec une solution d'hyposulfite de soude normale décime et la solution d'amidon. Les centimètres cubes d'hyposulfite normal décime employés, multipliés par 0,5, sont retranchés de la solution d'iode $\frac{n}{5}$ employée et avec la différence on calcule la teneur en acétone, d'après la formule suivante :

$$\text{cm}^3 \text{ de solution d'iode } \frac{n}{5} \text{ employés} \times 0{,}3876 = \begin{array}{c}\text{Grammes d'acétone dans}\\ 100\,\text{cm}^3 \text{ d'esprit de bois.}\end{array}$$

Ce nombre comprend toutes les autres cétones ou autres corps donnant naissance à de l'iodoforme. Lorsque la teneur en acétone est plus élevée, on prend moins d'esprit de bois, ou bien on étend 10 cm³ de l'esprit de bois avec 10 cm³ de méthyle exempt d'acétone et on prend alors 0,5 cm³ pour le dosage de l'acétone.

Détermination de la teneur en esters.

5 cm³ d'esprit de bois sont étendus, dans un flacon à pression de 150 cm³ de capacité, avec 20 cm³ d'eau distillée fraîchement bouillie, et ensuite on ajoute 10 cm³ de soude normale ; on bouche le flacon avec soin et on chauffe pendant deux heures au moins à 100°. Le contenu du flacon est ensuite versé dans un gobelet de verre, le flacon est lavé et l'eau de lavage ajoutée dans le gobelet ; l'excès de NaOH $\frac{n}{1}$ est ensuite titré avec H^2SO^4 $\frac{n}{1}$, en présence de phénolphtaléine comme indicateur. Avec la différence entre les centimètres cubes de NaOH $\frac{n}{1}$ ajoutés et les centimètres cubes de H^2SO^4 $\frac{n}{1}$ employés pour le titrage, on calcule la teneur en acétate

de méthyle d'après la formule suivante :

$$\frac{0{,}074 \times \text{cm}^3 \text{ de NaOH } \frac{n}{1} \text{ employés} \times 100}{\text{cm}^3 \text{ d'esprit de bois employés}} = \left\{ \begin{array}{l} \text{Grammes d'acétate de méthyle dans 100 cm}^3 \text{ d'esprit} \\ \text{de bois.} \end{array} \right.$$

Ou bien, si l'on a employé 5 cm³ d'esprit de bois :

$$1{,}48 \times \text{cm}^3 \text{ de NaOH } \frac{n}{1} \text{ employés} = \left\{ \begin{array}{l} \text{Grammes d'acétate de méthyle dans} \\ \text{100 cm}^3 \text{ d'esprit de bois.} \end{array} \right.$$

Procédés officiels de l'administration française des contributions indirectes pour l'essai du méthylène type régie, des alcools dénaturés et des alcools viniques admissibles à la dénaturation.

TYPE DU MÉTHYLÈNE A ADMETTRE COMME SUBSTANCE DÉNATURANTE [1]

[Les méthylènes présentés à l'administration pour être employés à la dénaturation — les *méthylènes type régie* — devront marquer 90° alcoométriques, cette détermination étant faite à la température de 15° sans correction. Ils devront contenir 25 p. 100 d'acétone, avec une tolérance de 0,5 p. 100 en plus ou en moins et 2,5 p. 100 au minimum (*déduction faite des produits saponifiables par la soude et exprimés en acétate de méthyle*) des impuretés pyrogénées, qui leur communiquent une odeur très vive et caractéristique des produits bruts de la distillation du bois ; le complément à 100 volumes étant formé d'eau et d'alcool méthylique libre de toute combinaison. Toute addition de produits étrangers à la distillation du bois entraînerait de plein droit le rejet du méthylène.

Dosage volumétrique de l'acétone dans les méthylènes [2].

L'essai nécessite la préparation des liqueurs suivantes :

1. *Dissolution d'iode* $\frac{n}{5}$. — Peser exactement 127 gr. d'iode pur bisublimé et les dissoudre avec 250 gr. d'iodure de potassium dans de l'eau distillée ; amener la solution au volume de 5 litres à 15°.

[1] Décisions du 1er mars 1893 et du 25 juillet 1894 (Pièces annexes de la circulaire n° 103 du 30 octobre 1894).

[2] D'après les pièces annexes de la circulaire n° 103 du 30 octobre 1894 (Procédé analytique C).

2. *Dissolution d'hyposulfite de soude* $\frac{n}{20}$. — Dissoudre 62,025 gr. d'hyposulfite de soude pur, *séché à l'air*, dans de l'eau distillée ; amener la solution au volume de 5 litres à 15°, après addition de 15 cm³ de soude.

3. *Solution d'acide sulfurique.* — Liqueur contenant environ 100 gr. d'acide sulfurique pur par litre.

4. *Solution de soude.* — Liqueur contenant environ 80 gr. de soude NaOH par litre. Ces deux solutions doivent se neutraliser volume à volume.

5. *Empois d'amidon.* — Délayer 5 gr. d'amidon dans 500 cm³ d'eau distillée ; faire bouillir une heure environ, puis compléter à un litre avec de l'eau salée.

Pratique de l'essai. — 1° Mesurer exactement 20 cm³ de méthylène, verser dans un ballon d'un litre à demi rempli d'eau distillée, compléter à un litre avec de l'eau, puis agiter vigoureusement pour rendre homogène.

2° Introduire 30 cm³ de soude dans un flacon de 250 cm³ à essais d'argent.

3° Ajouter 20 cm³ de la solution diluée de méthylène.

4° Verser N cm³ de la solution d'iode (55 cm³ environ) ; laisser réagir 10 minutes au moins en agitant.

5° Verser 30 cm³ de liqueur sulfurique au moins, de façon à rendre la liqueur acide.

6° Laisser tomber ensuite la liqueur d'hyposulfite, jusqu'à ce que la décoloration soit presque complète ; à ce moment, ajouter 4 à 5 cm³ d'empois d'amidon et continuer à verser la solution d'hyposulfite jusqu'à complète décoloration.

Noter le nombre de centimètres cubes employés, soit n ce nombre, et chercher sa valeur en centimètres cubes d'iode (la solution d'hyposulfite étant 4 fois plus faible que celle d'iode, il convient pour arriver à l'équivalence, de diviser par 4 le nombre n).

7° Soustraire ce nombre $\frac{n}{4}$ du nombre N cm³ d'iode employés, et multiplier la différence par 0,6073.

La formule $\left(N - \frac{n}{4}\right) \times 0{,}6073$ donne la quantité d'acétone p. 100 contenue dans le méthylène.

Pour que le dosage ait toute l'exactitude désirable, il est nécessaire que $\frac{n}{4}$ soit au moins égal à 10 cm³ de liqueur d'iode.

Exemple :

$$N = 49{,}55 \text{ cm}^3$$
$$n = 41{,}8 \text{ cm}^3$$
$$\frac{n}{4} = 10{,}45 \text{ cm}^3$$
$$N - \frac{n}{4} = 49{,}55 - 10{,}45 = 39{,}10$$
$$39{,}10 \times 0{,}6073 = 23{,}74 \text{ p. 100 d'acétone.}$$

Nota. — Si un essai à blanc fait avec la soude indiquait que cette soude renferme des azotites, il y aurait lieu de tenir compte, dans les essais, de la correction due à la présence de ces azotites.

Dosage volumétrique de l'acétone dans les alcools dénaturés[1].

1° Prendre exactement 50 cm³ d'alcool dénaturé, au moyen d'une pipette à deux traits.

2° Laisser tomber dans un ballon de 500 cm³ à demi rempli d'eau distillée.

3° Compléter jusqu'au trait par addition d'eau distillée, puis agiter pour rendre homogène.

4° Prélever 20 cm³ de cette solution et laisser tomber dans un flacon de 750 cm³, bouché à l'émeri, dans lequel on a préalablement mis 25 cm³ de solution de soude à 80 gr. par litre.

5° Ajouter ensuite 250 cm³ d'eau distillée, puis N cm³ d'iode $\frac{n}{5}$ (45 cm³ environ) et agiter.

6° Laisser réagir pendant 15 minutes *au moins* et 20 minutes *au plus*, à une température comprise entre 15 et 20°, rendre acide par l'addition de 25 cm³ d'acide sulfurique à 100 gr. par litre.

7° Verser la solution d'hyposulfite $\frac{1}{20}$ jusqu'à presque complète décoloration, ajouter quelques centimètres cubes d'empois d'amidon et achever la décoloration.

8° Noter le nombre n de centimètres cubes employés.

9° Diviser ce nombre n par 4 pour avoir la valeur en centi-

[1] D'après les pièces annexes de la circulaire n° 103 du 30 octobre 1894 (Procédé analytique D.).

mètres cubes de l'iode non employé (ce nombre $\frac{n}{4}$ doit toujours être au moins égal à 10 cm³).

10° Retrancher le quotient trouvé du nombre N et multiplier cette différence par 0,12146 pour avoir l'acétone p. 100 en volume dans l'alcool essayé.

$$N - \frac{n}{4} \times 0{,}12146 = \text{acétone p. 100.}$$

Exemple :

$$N = 44{,}1 \text{ cm}^3$$
$$n = 44{,}4 \text{ cm}^3$$
$$N - \frac{n}{4} = 44{,}1 \text{ cm}^3 - \frac{44{,}4 \text{ cm}^3}{4} = 33{,}0 \text{ cm}^3$$
$$33{,}0 \text{ cm}^3 \times 0{,}12146 = 4 \text{ p. 100 d'acétone}$$

Dosage des impuretés méthyliques dans les méthylènes commerciaux[1].

Instrument nécessaire :

Tube de Röse, dont la partie inférieure est jaugée à 50 cm³ et dont la boule supérieure est d'environ 200 cm³.

La tige réunissant ces deux parties est divisée en centimètres cubes et dixièmes, de 50 à 55 cm³.

Mode opératoire :

1° Mesurer très exactement à la température de 15° un volume de 50 cm³ de chloroforme pur, au moyen d'une pipette à deux traits et à robinet. Introduire ce chloroforme dans le tube de Röse.

2° Préparer d'autre part le mélange suivant :

25 cm³ de méthylène.

38 cm³ de bisulfite de soude corrigé à 1,35 de densité (voy. la note A).

60 cm³ d'eau.

Refroidir ce mélange à 15°, puis le verser dans le tube, fermer au moyen du bouchon rodé, retourner l'appareil et agiter fortement; laisser reposer et lire l'augmentation de la couche chloroformique à la température de + 15°.

[1] D'après les pièces annexes de la circulaire n° 103 du 30 octobre 1894 (Procédé analytique E.).

3° Multiplier par 4 pour exprimer la valeur des impuretés méthyliques totales p. 100 de méthylène.

La quantité de ces impuretés évaluée par la méthode ci-dessus devra être au minimum de 2,5 p. 100, déduction faite des produits saponifiables par la soude.

Lorsque les méthylènes renferment de ces produits, le dosage en sera fait de la façon suivante :

1° Introduire 20 cm³ de méthylène dans un ballon de 200 cm³ environ, ajouter 50 cm³ de soude caustique demi-normale et quelques gouttes de solution alcoolique de phénolphtaléine à 1 p. 100.

2° Adapter le ballon à un réfrigérant ascendant, et chauffer au bain-marie à 100° pendant une demi-heure, pour détruire les éthers.

3° Titrer la soude en excès au moyen d'acide sulfurique demi-normal, soit N le nombre de centimètres cubes d'acide ajouté ; la différence 50 — N indique la quantité de soude employée à la destruction des éthers. La quantité de produits saponifiables (*calculée en acétate de méthyle*) contenue dans 100 parties en volume du méthylène à essayer sera donnée par la formule :

$$\frac{100\,(50 - N) \times 0{,}3891}{n},$$

n étant le nombre de centimètres cubes de méthylène employé.

(Si le chiffre des impuretés totales dépasse 10 p. 100, ajouter 5 cm³ de soude en plus par 1 p. 100 d'impuretés ; par exemple, 60 cm³ pour 12 p. 100).

Le nombre ainsi déterminé sera déduit du quantum d'impuretés obtenu par le traitement du chloroforme.

Les impuretés pyrogénées devront être entièrement dues aux produits naturels de la distillation du bois ; toute autre matière de quelque nature qu'elle soit, ajoutée au méthylène dans le but de fausser les indications du chloroforme, entraînera le rejet du méthylène.

Note A. — Les bisulfites de soude du commerce, quoique ayant 1,35 de densité, ne donnent pas toujours le zéro dans un mélange synthétique de méthylène pur à 25 p. 100 d'acétone.

Lorsqu'il en est ainsi, il convient de les corriger de la façon suivante :

Introduire 100 cm³ de bisulfite à corriger dans une boule à décantation bouchée à l'émeri et munie d'un robinet à la partie inférieure. Ajouter 175 cm³ d'eau à 50 cm³ de chloroforme, agiter, puis laisser les deux couches se séparer complètement. Filtrer 5 cm³ de chloroforme environ sur du papier, recevoir le liquide filtré dans un tube à essais et y ajouter trois gouttes de solution d'iode $\frac{n}{5}$. Agiter fortement et observer si le chloroforme prend une teinte rose persistante. Si la coloration rose disparaît (ce qui est le cas le plus fréquent), ajouter dans la boule à décanter de la soude caustique (en solution à 1,35 de densité), à l'aide d'une burette graduée, par petites portions, en répétant, après chaque addition de soude, l'essai à l'iode indiqué ci-dessus, jusqu'à ce que l'on observe une coloration rose persistante du chloroforme.

Si n représente le nombre de centimètres cubes de soude (densité 1,35) employé, il y aura lieu d'ajouter N cm³ $\times$ 10 de soude à 1,35 par litre de bisulfite à corriger.

On procédera ensuite au dosage en employant les quantités suivantes de réactifs :

Méthylène pur à 90° contenant 25 p 100 d'acétone	25 cm³
Bisulfite corrigé	38 —
Eau distillée.	60 —
Chloroforme.	50 —

Dans ces conditions, l'augmentation de la couche de chloroforme devra être nulle.

Type de l'alcool vinique admissible a la dénaturation[1]

Les alcools présentés à la dénaturation ne devront pas contenir plus de 1 p. 100 d'*huiles essentielles*[2]. Ils devront marquer 90°

[1] Décision du 1er mars 1893. (Pièces annexes de la circulaire n° 103 du 30 octobre 1894).

[2] Cette phrase doit être ainsi interprétée :

Les spiritueux destinés à la dénaturation ne doivent contenir que de l'alcool éthylique, de l'eau et les quelques impuretés de tête et de queue (*huiles essentielles*), que renferment normalement les alcools d'industrie.

Lorsque les alcools présentés contiendront des huiles essentielles, la quantité

alcoométriques à la température de 15° (sans correction) ; étant entendu que les industriels justifiant de l'emploi de l'alcool dénaturé pour des applications spéciales, telles que la fabrication des vernis ou de produits chimiques déterminés, seront autorisés à présenter à la dénaturation des alcools d'un titre inférieur à 90°.

Dosage des huiles essentielles dans les alcools[1].

Essai qualitatif. — Placer dans un tube à essais 5 cm³ d'alcool et y ajouter 30 à 35 cm³ d'eau salée colorée par un peu de violet d'aniline.

A. Il ne surnage aucune couche huileuse.

B. Il flotte à la surface du liquide une quantité plus ou moins importante d'alcools supérieurs teintés en violet.

A. *Il ne surnage aucune couche huileuse sur l'eau salée.* — 1° Prendre 10 cm³ d'alcool, les introduire dans un entonnoir à décantation d'un litre ; ajouter 60 à 70 cm³ de sulfure de carbone, puis 450 cm³ d'eau salée saturée et une quantité d'eau suffisante pour redissoudre le sel qui se précipite (50 cm³ environ).

2° Agiter vigoureusement l'entonnoir, puis laisser reposer.

3° Décanter le sulfure de carbone dans un entonnoir à robinet de 300 cm³ environ, en évitant l'introduction d'eau.

4° Faire deux autres épuisements semblables et réunir le sulfure de carbone à celui qui provient du premier essai.

5° Agiter alors le sulfure de carbone avec une quantité d'acide sulfurique concentré suffisante pour que celui-ci tombe au fond de l'entonnoir après agitation (2 à 3 cm³ en général sont suffisants).

6° Laisser bien reposer, puis décanter l'acide dans une fiole de 125 cm³ ; laver deux fois le sulfure de carbone avec 1 cm³ d'acide sulfurique chaque fois et réunir ces liquides à celui qui se trouve déjà dans la fiole.

7° Faire passer ensuite un courant d'air à la surface du liquide

maximum de ces produits qui pourra y être tolérée sera de 1 p. 100, le dosage étant pratiqué par le procédé adopté par le Comité des arts et manufactures que nous allons indiquer (Procédé analytique A de la circulaire du 30 octobre 1894).

[1] D'après les pièces annexes de la circulaire du 30 octobre 1894 : Procédé analytique A.

en chauffant au besoin vers 60°, de façon à chasser le sulfure qui a pu être entraîné.

8° Ajouter la quantité d'acétate de soude cristallisé nécessaire pour neutraliser la presque totalité de l'acide sulfurique (pour 10 cm³ d'acide sulfurique, 15 gr. d'acétate suffisent), puis chauffer au bain-marie pendant un quart d'heure, en ayant soin de munir la fiole d'un bouchon portant un tube de verre de 1 m. de longueur faisant fonction de réfrigérant.

9° Laisser refroidir et ajouter 100 cm³ d'eau salée, puis introduire le tout dans un entonnoir à décantation de 300 cm³, dont la partie inférieure est graduée en dixièmes de centimètres cubes.

10° Laisser reposer quelque temps, puis décanter le liquide de façon à amener les acétates des alcools supérieurs dans les limites de la graduation, et lire le nombre de centimètres cubes qu'ils occupent.

Le nombre lu, multiplié par 0,8, donne les quantité d'alcools butylique et amylique existant dans l'alcool.

Pour doser les alcools propyliques, filtrer sur du papier mouillé d'eau salée contenant l'alcool, afin de le débarrasser du sulfure de carbone, puis distiller jusqu'à ce que le liquide marque 50° à 15° (à ce moment, la totalité des alcools a passé à la distillation) ; en remplir une burette à robinet et faire couler goutte à goutte dans un gobelet de verre contenant 1 cm³ de permanganate à 1 gr. par litre et 50 cm³ d'eau, jusqu'à obtention d'une teinte rouge cuivre semblable à une teinte type.

Dans ces conditions, il faut à peu près 2,5 cm³ d'alcool à 50° contenant 1 p. 100 d'alcool isopropylique pour avoir la teinte voulue.

Il suit de là que, d'après le nombre de centimètres cubes employés, on peut en déduire la teneur approchée du liquide en alcool propylique ; ce nombre devrait être ensuite ramené à la prise d'essai initiale.

En ajoutant le nombre ainsi trouvé au résultat donné par la méthode au sulfure, on aura la proportion totale d'huile essentielle existant dans 100 parties d'alcool essayé.

Le dosage approximatif de l'alcool propylique ainsi pratiqué sera suffisant dans la majeure partie des cas. Si une détermina-

tion plus précise était nécessaire, elle serait faite par la méthode homéotropique.

Nota. — La teinte cuivre type s'obtient en mélangeant 20 cm³ de fuchsine à 0,01 gr. par litre et 30 cm³ de chromate neutre de potasse à 0,500 gr. par litre, et complétant à 150 cm³ au moyen d'eau distillée.

B. *Il surnage une couche huileuse sur l'eau salée.* — 1° Prendre 100 cm³ d'alcool, les mettre dans une boule à décanter d'un litre environ avec 500 cm³ d'eau salée et 50 cm³ d'eau environ; agiter, puis laisser reposer.

2° Séparer la solution alcoolique aqueuse de la couche d'huiles essentielles et l'introduire dans une boule à décanter d'un litre.

3° Mesurer le nombre N de centimètres cubes d'huiles essentielles insolubles.

4° Opérer ensuite sur la liqueur alcoolique comme il a été dit en A ; on obtiendra alors pour les huiles essentielles dissoutes un nombre n de centimètres cubes d'acétate.

Le titre sera la somme des deux nombres $N + (n \times 0,8)$.

Dosage de l'alcool vinique dans les huiles essentielles [1].

1° Mettre 500 cm³ d'huiles essentielles dans un entonnoir à décantation d'un litre.

2° Ajouter 150 cm³ d'eau salée, agiter énergiquement et décanter cette eau dans un entonnoir à robinet d'un litre.

Faire trois autres traitements semblables et réunir toutes les eaux de lavage.

3° Agiter avec 125 cm³ de sulfure de carbone et répéter quatre fois ce traitement, afin d'enlever au liquide les alcools butylique et amylique pouvant être en solution.

4° Le sulfure de carbone ayant été séparé après chaque épuisement, filtrer la solution aqueuse sur un filtre mouillé, puis l'introduire dans un ballon d'un litre.

5° Distiller le liquide et recueillir 250 cm³.

6° Prendre le degré alcoométrique et la température, ramener

[1] D'après les pièces annexes de la circulaire du 20 octobre 1894 : Procédé analytique B.

à 15° au moyen de tables de correction et diviser par 2 pour avoir la teneur p. 100 en alcool.

Ce nombre sera corrigé, s'il y a lieu, de la teneur en alcool propylique dont, le dosage sera pratiqué ainsi qu'il a été dit dans l'instruction précédente.]

III. Analyse du méthyle pur

Nous arrivons maintenant à l'essai du dernier produit de l'esprit de bois, de l'alcool méthylique pur, désigné aussi sous le nom de méthyle pur.

Comme on l'a déjà dit, ce produit trouve son principal emploi dans l'industrie de l'aniline.

La pratique a montré que lorsqu'on emploie de l'alcool méthylique impur, les rendements des fabriques d'aniline subissent une forte réduction et que par suite il en résulte une perte considérable de matière, 1 kgr. d'acétate contenu dans le méthyle consommant sans profit environ 5 kg. d'aniline.

C'est pour cela que les fabriques d'aniline se montrent très exigeantes pour le méthyle pur et les intéressés se sont mis d'accord au sujet des essais à effectuer pour se rendre compte du degré de sa pureté. Ces essais sont les suivants :

Conditions auxquelles doit satisfaire le méthyle pur.

(Teneur maxima en acétone : 0,1 p. 100).

1. Aspect : limpide comme de l'eau et parfaitement clair.

2. L'alcool méthylique doit marquer, à 15°, au moins 99 p. 100 à l'aréomètre de Tralles.

3. Poids spécifique à 15° = 0,7970.

4. A la distillation il doit passer au moins 95 p. 100 dans l'intervalle d'un degré (65°,6 à 66°,6) du thermomètre centigrade. Intervalle de température 65 à 70.

5. L'alcool méthylique doit être exempt d'éléments étrangers, et la teneur en acétone, determinée d'après la méthode de Kraemer, doit s'élever au maximum à 0,1 p. 100 en poids.

6. 1 volume d'esprit de bois, mélangé avec 2 volumes d'acide

sulfurique concentré à 66° B., doit prendre tout au plus une coloration légèrement jaune, mais non brune.

7. L'alcool méthylique, mélangé avec une lessive de soude concentrée, doit rester incolore.

8. 5 cm³ d'alcool méthylique, mélangés avec 1 cm³ de solution de permanganate (1 : 1000), ne doivent pas se décolorer immédiatement.

9. 25 cm³ d'alcool méthylique doivent, après addition de 1 cm³ de solution de brome (1 de brome dans 80 d'acide acétique à 50 p. 100), conserver une coloration jaune.

10. La réaction de l'alcool méthylique doit être neutre.

11. Quelques gouttes de phénophtaléine ne doivent pas donner lieu à une coloration rouge; mais celle-ci doit apparaître nettement après addition de 1 cm³ de lessive de soude normale décime.

12. L'alcool méthylique doit être miscible à l'eau en toutes proportions et le mélange ne doit pas se troubler ou donner un précipité, ni immédiatement, ni après un long repos.

Relativement aux essais 1, 2, 3, 7, 9, 10, 11 et 12, il n'y a rien de particulier à faire remarquer, puisque leur exécution ne demande aucune précaution.

La détermination du point d'ébullition d'après 4 doit être effectuée avec de grandes précautions. Il s'agit ici d'un essai qui doit être exécuté tout à fait scientifiquement, et il faut prendre toutes les précautions exigées pour la détermination scientifique des points d'ébullition (le thermomètre doit se trouver complètement dans la vapeur, et on ne doit pas manquer d'effectuer la correction relative à la hauteur barométrique, etc.), parce que sans cela on ne peut pas s'attendre à obtenir des résultats concordants et exacts. Nous rappellerons aussi que l'essayeur et le contre-essayeur, c'est-à-dire le marchand et l'acheteur doivent s'entendre au sujet des appareils à employer, parce que en se servant d'appareils différents (ballons de verre ou de cuivre), il peut se produire des différences dans les résultats.

On peut effectuer la détermination du point d'ébullition en procédant comme il est dit dans l'instruction allemande concernant l'essai de l'esprit de dénaturation (voy. p. 301), mais en servant d'un bain-marie pour le chauffage et d'un thermomètre de Zinck,

de façon qu'il n'y ait au dehors aucune partie du thermomètre.

Les corrections indiquées à propos de l'esprit de bois de dénaturation relativement à la pression barométrique sont aussi applicables à l'alcool méthylique.

Relativement à la teneur en acétone, il est à remarquer que les exigences des consommateurs vont généralement encore plus loin, et que, à cause de la concurrence, les fabriques se voient forcées de livrer du méthyle pur avec 0,03 p. 100 seulement et même moins d'acétone.

Le dosage de l'acétone d'après Kremer a déjà été décrit avec détails à la page 291, à laquelle nous renvoyons.

Lors de l'essai par l'acide sulfurique, il est naturellement indispensable de se servir d'un verre à expériences parfaitement propre, et pour être sûr qu'il en est ainsi on fera bien, avant l'essai de laver le verre une ou deux fois avec de l'acide sulfurique concentré. On est alors certain de l'absence d'impuretés pouvant colorer l'acide en brun et par suite donner lieu à des erreurs.

L'essai au permanganate exige également quelque attention et une grande propreté. Il n'est pas convenable de préparer l'échantillon moyen de l'alcool méthylique à essayer, qui se trouve ordinairement dans des ballons, en prélevant le liquide dans ces derniers à l'aide d'une pipette, parce que de cette façon il peut facilement couler un peu de salive dans l'alcool, ce qui peut dans certaines circonstances influencer l'essai au permanganate.

Le mieux est de prendre l'échantillon en plongeant la pipette dans le contenu du ballon par son extrémité large (la pointe tournée en haut), de fermer ensuite la pointe avec le doigt, de retirer la pipette et de laisser ensuite couler son contenu dans le flacon destiné à recevoir l'échantillon moyen.

Du reste, la décoloration du permanganate n'a jamais lieu immédiatement, et il peut même avec du méthyle impur n'être question que d'un changement de couleur. Il n'est pas toujours facile pour le débutant de reconnaître ce changement de couleur, et en pareil cas il est convenable d'effectuer une contre-épreuve avec un alcool répondant à l'essai.

C. Tables des richesses de l'acide sulfurique, de l'acide chlorhydrique, de l'alcool et des lessives de soude.

Acide sulfurique (d'après Lunge et Isler).

Poids spécifique à 15° / 4° (vide).	Degrés Baumé	Degrés Twaddell	100 parties en poids d'acide chimiquement pur renferment :				1 litre d'acide chimiquement pur contient :			
			p. 100 SO^3.	p. 100 H^2SO^4.	p. 100 acide à 60°.	p. 100 acide à 50°.	kgr. SO^3.	kgr. H^2SO^4.	kgr. acide à 60°.	kgr. acide à 50°.
1,000	0	0	0,07	0,09	0,12	0,14	0,001	0,001	0,001	0,001
1,005	0,7	1	0,68	0,83	1,06	1,33	0,007	0,008	0,011	0,013
1,010	1,4	2	1,28	1,57	2,01	2,51	0,013	0,016	0,020	0,025
1,015	2,1	3	1,88	2,30	2,95	3,68	0,019	0,023	0,030	0,037
1,020	2,7	4	2,47	3,03	3,88	4,85	0,025	0,031	0,040	0,050
1,025	3,4	5	3,07	3,76	4,82	6,02	0,032	0,039	0,049	0,062
1,030	4,1	6	3,67	4,49	5,78	7,18	0,038	0,046	0,059	0,074
1,035	4,7	7	4,27	5,23	6,73	8,37	0,044	0,054	0,070	0,087
1,040	5,4	8	4,87	5,96	7,64	9,54	0,051	0,062	0,079	0,099
1,045	6,0	9	5,45	6,67	8,55	10,67	0,057	0,071	0,089	0,112
1,050	6,7	10	6,02	7,37	9,44	11,79	0,063	0,077	0,099	0,124
1,055	7,4	11	6,59	8,07	10,34	12,91	0,070	0,085	0,109	0,136
1,060	8,0	12	7,16	8,77	11,24	14,03	0,076	0,093	0,119	0,149
1,065	8,7	13	7,73	9,47	12,14	15,15	0,082	0,102	0,129	0,161
1,070	9,4	14	8,32	10,19	13,05	16,30	0,089	0,109	0,140	0,174
1,075	10,0	15	8,90	10,90	13,96	17,44	0,096	0,117	0,150	0,188
1,080	10,6	16	9,47	11,60	14,87	18,56	0,103	0,125	0,161	0,201
1,085	11,2	17	10,04	12,30	15,76	19,68	0,109	0,133	0,171	0,213
1,090	11,9	18	10,60	12,99	16,65	20,78	0,116	0,142	0,181	0,227
1,095	12,4	19	11,16	13,67	17,52	21,87	0,122	0,150	0,192	0,240
1,100	13,0	20	11,71	14,35	18,39	22,96	0,129	0,158	0,202	0,253
1,105	13,6	21	12,27	15,03	19,26	24,05	0,136	0,166	0,212	0,265
1,110	14,2	22	12,82	15,71	20,13	25,14	0,143	0,175	0,223	0,279
1,115	14,9	23	13,36	16,36	20,96	26,18	0,149	0,183	0,234	0,292
1,120	15,4	24	13,89	17,01	21,80	27,22	0,156	0,191	0,245	0,305
1,125	16,0	25	14,42	17,66	22,63	28,26	0,162	0,199	0,255	0,318
1,130	16,5	26	14,95	18,31	23,47	29,30	0,169	0,207	0,265	0,331
1,135	17,1	27	15,48	18,96	24,29	30,34	0,176	0,215	0,276	0,344
1,140	17,7	28	16,01	19,61	25,13	31,38	0,183	0,223	0,287	0,358
1,145	18,3	29	16,54	20,26	25,96	32,42	0,189	0,231	0,297	0,371
1,150	18,8	30	17,07	20,91	26,79	33,46	0,196	0,239	0,308	0,385
1,155	19,3	31	17,59	21,55	27,61	34,48	0,203	0,248	0,319	0,398
1,160	19,8	32	18,11	22,19	28,43	35,50	0,210	0,257	0,330	0,412
1,165	20,3	33	18,64	22,83	29,25	36,53	0,217	0,266	0,341	0,426
1,170	20,9	34	19,16	23,47	30,07	37,55	0,224	0,275	0,352	0,439
1,175	21,4	35	19,69	24,12	30,90	38,59	0,231	0,283	0,363	0,453
1,180	22,0	36	20,21	24,76	31,73	39,62	0,238	0,292	0,374	0,467
1,185	22,5	37	20,73	25,40	32,55	40,64	0,246	0,301	0,386	0,481
1,190	23,0	38	21,26	26,04	33,37	41,66	0,253	0,310	0,397	0,496
1,195	23,5	39	21,78	26,68	34,19	42,69	0,260	0,319	0,409	0,511
1,200	24,0	40	22,30	27,32	35,01	43,71	0,268	0,328	0,420	0,525

POIDS SPÉCIFIQUE à $\frac{15^{\circ}}{4^{\circ}}$ (vide).	DEGRÉS BAUMÉ	DEGRÉS TWADDELL	100 PARTIES EN POIDS D'ACIDE CHIMIQUEMENT PUR RENFERMENT :				1 LITRE D'ACIDE CHIMIQUEMENT PUR CONTIENT :			
			p. 100 SO^3.	p. 100 H^2SO^4.	p. 100 acide à 60°.	p. 100 acide à 50°.	kgr. SO^3.	kgr. H^2SO^4.	kgr. acide à 60°.	kgr. acide à 50°.
1,205	24,5	41	22,82	27,95	35,83	44,72	0,275	0,337	0,432	0,539
1,210	25,0	42	23,33	28,58	36,66	45,73	0,282	0,346	0,444	0,553
1,215	25,5	43	23,84	29,21	37,45	46,74	0,290	0,355	0,455	0,568
1,220	26,0	44	24,36	29,84	38,23	47,74	0,297	0,364	0,466	0,583
1,225	26,4	45	24,88	30,48	39,05	48,77	0,305	0,373	0,478	0,598
1,230	26,9	46	25,39	31,11	39,86	49,78	0,312	0,382	0,490	0,612
1,235	27,4	47	25,88	31,70	40,61	50.72	0,320	0,391	0,502	0,626
1,240	27,9	48	26,35	32,28	41,37	51,65	0,327	0,400	0,513	0,640
1,245	28,4	49	26,83	32,86	42,11	52,58	0,334	0,409	0,524	0,655
1,250	28,8	50	27,29	33,43	42,84	53,49	0,341	0,418	0,535	0,669
1,255	29,3	51	27,76	34,00	43,57	54,40	0,348	0,426	0,547	0,683
1,260	29,7	52	28,22	34,57	44,30	55,31	0,356	0,435	0,558	0,697
1,265	30,2	53	28,69	35,14	45,03	56,22	0,363	0,444	0,570	0,711
1,270	30,6	54	29,15	35,71	45,76	57,14	0,370	0,454	0,581	0,725
1,275	31,1	55	29,62	36,29	46,50	58,06	0,377	0,462	0,593	0,740
1,280	31,5	56	30,10	36,87	47,24	58,99	0,385	0,472	0,605	0,755
1,285	32.0	57	30,57	37,45	47,99	59,92	0,393	0,481	0,617	0,770
1,290	32,4	58	31,04	38,03	48,73	60,85	0,400	0,490	0,629	0,785
1,295	32,8	59	31,52	38,61	49,47	61,78	0,408	0,500	0,641	0,800
1,300	33,3	60	31,99	39,19	50,21	62,70	0,416	0,510	0,653	0,815
1,305	33,7	61	32,46	39.77	50,96	63,63	0,424	0,519	0,665	0,830
1,310	34,2	62	32,94	40,35	51,71	64,56	0,432	0,529	0,677	0,845
1,315	34,6	63	33,41	40,93	52,45	65,45	0,439	0,538	0,689	0,860
1,320	35,0	64	33,88	41,50	53,18	66,40	0,447	0,548	0,702	0,876
1,325	35,4	65	34,35	42,08	53,92	67,33	0,455	0,557	0,714	0,892
1,330	35,8	66	34,80	42,66	54,67	68,26	0,462	0,567	0,727	0,908
1,335	36,2	67	35,27	43,20	55,36	69,12	0,471	0,577	0,739	0,923
1,340	36,6	68	35,71	43,74	56,05	69,98	0,479	0,586	0,751	0,938
1,345	37,0	69	36,14	44,28	56,74	70,85	0,486	0,596	0,763	0,953
1,350	37,4	70	36,58	44,82	57,43	71,71	0,494	0,605	0,775	0,968
1,355	37,8	71	37,02	45,35	58,11	72,56	0,502	0,614	0,787	0,983
1,360	38,2	72	37,45	45,88	58,79	73,41	0,509	0,624	0,800	0,998
1,365	38,6	73	37,89	46,41	59,48	74,26	0,517	0,633	0,812	1,010
1,370	39,0	74	38.32	46,94	60,15	75,10	0,525	0,643	0,824	1,024
1,375	39,4	75	38,75	47,47	60,83	75,95	0,533	0,653	0,836	1,044
1.380	39,8	76	39,18	48,00	61,51	76,80	0,541	0,662	0,849	1,069
1,385	40,1	77	39,62	48,53	62,19	77,65	0,549	0,672	0,861	1,075
1,390	40,5	78	40,05	49,06	62,87	78,50	0,557	0,682	0,873	1,091
1,395	40,8	79	40,48	49,59	63,55	79,34	0,564	0,692	0,886	1,107
1,400	41,2	80	40,91	50,11	64,21	80,18	0,573	0,702	0,899	1,123
1,405	41,6	81	41,33	50,63	64,88	81,01	0,581	0,711	0,912	1,138
1,410	42,0	82	41,76	51,15	65,55	81,86	0,589	0,721	0,924	1.154
1,415	42,3	83	42,17	51,66	66,21	82,66	0,597	0,730	0,937	1,170
1,420	42,7	84	42,57	52,15	66,82	83,44	0,604	0,740	0,949	1,185
1,425	43,1	85	42,96	52,63	67,44	84,21	0,612	0,750	0,961	1,200
1,430	43,4	86	43,36	53,11	68,06	84,98	0,620	0,759	0,973	1,215
1,435	43,8	87	43,75	53,59	68,68	85,74	0,628	0,769	0,986	1,230
1,440	44,1	88	44,14	54,07	69,29	86,51	0,636	0,779	0,998	1,246
1,445	44,4	89	44,53	54,55	69,90	87,28	0,643	0,789	1,010	1,261
1,450	44,8	90	44,92	55,03	70,52	88,05	0,651	0,798	1,023	1,277

POIDS SPÉCIFIQUE à 15° / 4° (vide).	DEGRÉS BAUMÉ	DEGRÉS TWADDELL	100 PARTIES EN POIDS D'ACIDE CHIMIQUEMENT PUR RENFERMENT :				1 LITRE D'ACIDE CHIMIQUEMENT PUR CONTIENT :			
			p. 100 SO^3.	p. 100 H^2SO^4.	p. 100 acide à 60°.	p. 100 acide à 50°.	kgr. SO^3.	kgr. H^2SO^4.	kgr. acide à 60°.	kgr. acide à 50°.
1,455	45,1	91	45,31	55,50	71,12	88,80	0,659	0,808	1,035	1,292
1,460	45,4	92	45,69	55,97	71,72	89,55	0,667	0,817	1,047	1,307
1,465	45,8	93	46,07	56,43	72,31	90,29	0,675	0,827	1,059	1,323
1,470	46,1	94	46,45	56,90	72,91	91,04	0,683	0,837	1,072	1,338
1,475	46,4	95	46,83	57,37	73,51	91,79	0,691	0,846	1,084	1,354
1,480	46,8	96	47,21	57,83	74,10	92,53	0,699	0,856	1,097	1,370
1,485	47,1	97	47,57	58,28	74,68	93,25	0,707	0,865	1,109	1,385
1,490	47,4	98	47,95	58,74	75,27	93,98	0,715	0,876	1,122	1,400
1,495	47,8	99	48,34	59,22	75,88	94,75	0,723	0,885	1,134	1,417
1,500	48,1	100	48,73	59,70	76,50	95,52	0,731	0,896	1,147	1,433
1,505	48,4	101	49,12	60,18	77,12	96,29	0,739	0,906	1,160	1,449
1,510	48,7	102	49,51	60,65	77,72	97,04	0,748	0,916	1,174	1,465
1,515	49,0	103	49,89	61,12	78,32	97,79	0,756	0,926	1,187	1,481
1,520	49,4	104	50,28	61,59	78,93	98,54	0,764	0,936	1,199	1,498
1,525	49,7	105	50,66	62,06	79,52	99,30	0,773	0,946	1,213	1,514
1,530	50,0	106	51,04	62,53	80,13	100,05	0,781	0,957	1,226	1,531
1,535	50,3	107	51,43	63,00	80,73	100,80	0,789	0,967	1,239	1,547
1,540	50,6	108	51,78	63,43	81,28	101,49	0,797	0,977	1,252	1,563
1,545	50,9	109	52,12	63,85	81,81	102,16	0,805	0,987	1,264	1,579
1,550	51,2	110	52,46	64,26	82,34	102,82	0,813	0,996	1,276	1,593
1,555	51,5	111	52,79	64,67	82,87	103,47	0,821	1,006	1,289	1,609
1,560	51,8	112	53,12	65,08	83,39	104,13	0,829	1,015	1,301	1,624
1,565	52,1	113	53,46	65,49	83,92	104,78	0,837	1,025	1,313	1,640
1,570	52,4	114	53,80	65,90	84,44	105,44	0,845	1,035	1,325	1,655
1,575	52,7	115	54,13	66,30	84,95	106,08	0,853	1,044	1,338	1,671
1,580	53,0	116	54,46	66,71	85,48	106,73	0,861	1,054	1,351	1,686
1,585	53,3	117	54,80	67,13	86,03	107,41	0,869	1,064	1,364	1,702
1,590	53,6	118	55,18	67,59	86,62	108,14	0,877	1,075	1,377	1,719
1,595	53,9	119	55,55	68,05	87,20	108,88	0,886	1,085	1,391	1,737
1,600	54,1	120	55,93	68,51	87,79	109,62	0,895	1,096	1,405	1,754
1,605	54,4	121	56,30	68,97	88,38	110,35	0,904	1,107	1,419	1,772
1,610	54,7	122	56,68	69,43	88,97	111,09	0,913	1,118	1,432	1,789
1,615	55,0	123	57,05	69,89	89,56	111,82	0,921	1,128	1,446	1,806
1,620	55,2	124	57,40	70,32	90,11	112,51	0,930	1,139	1,460	1,823
1,625	55,5	125	57,75	70,74	90,65	113,18	0,938	1,150	1,473	1,840
1,630	55,8	126	58,09	71,16	91,19	113,86	0,947	1,160	1,486	1,857
1,635	56,0	127	58,43	71,57	91,71	114,51	0,955	1,170	1,499	1,873
1,640	56,3	128	58,77	71,99	92,25	115,18	0,964	1,181	1,513	1,889
1,645	56,6	129	59,10	72,40	92,77	115,84	0,972	1,192	1,526	1,905
1,650	56,9	130	59,45	72,82	93,29	116,51	0,981	1,202	1,540	1,922
1,655	57,1	131	59,78	73,23	93,81	117,17	0,989	1,212	1,553	1,939
1,660	57,4	132	60,11	73,64	94,36	117,82	0,998	1,222	1,566	1,956
1,665	57,7	133	60,46	74,07	94,92	118,51	1,007	1,233	1,580	1,973
1,670	57,9	134	60,82	74,51	95,48	119,22	1,016	1,244	1,595	1,991
1,675	58,2	135	61,20	74,97	96,07	119,95	1,025	1,256	1,609	2,009
1,680	58,4	136	61,57	75,42	96,65	120,67	1,034	1,267	1,623	2,027
1,685	58,7	137	61,93	75,86	97,21	121,38	1,043	1,278	1,638	2,046
1,690	58,9	138	62,29	76,30	97,77	122,08	1,053	1,289	1,652	2,064
1,695	59,2	139	62,64	76,73	98,32	122,77	1,062	1,301	1,667	2,082
1,700	59,5	140	63,00	77,17	98,89	123,47	1,071	1,312	1,681	2,100

POIDS SPÉCIFIQUE à $\frac{15^{\circ}}{4^{\circ}}$ (vide).	DEGRÉS BAUMÉ	DEGRÉS TWADDELL	100 PARTIES EN POIDS D'ACIDE CHIMIQUEMENT PUR RENFERMENT :				1 LITRE D'ACIDE CHIMIQUEMENT PUR CONTIENT :			
			p. 100 SO^3.	p. 100 H^2SO^4.	p. 100 acide à 60°.	p. 100 acide à 50°.	kgr. SO^3.	kgr. H^2SO^4.	kgr. acide à 60°.	kgr. acide à 50°.
1,705	59,7	141	63,35	77,60	99,44	124,16	1,080	1,323	1,696	2,117
1,710	60,0	142	63,70	78,04	100,00	124,86	1,089	1,334	1,710	2,136
1,715	60,2	143	64,07	78,48	100,56	125,57	1,099	1,346	1,725	2,154
1,720	60,4	144	64,43	78,92	101,13	126,27	1,108	1,357	1,739	2,172
1,725	60,6	145	64,78	79,36	101,69	126,98	1,118	1,369	1,754	2,191
1,730	60,9	146	65,14	79,80	102,25	127,68	1,127	1,381	1,769	2,209
1,735	61,1	147	65,50	80,24	102,82	128,38	1,136	1,392	1,784	2,228
1,740	61,4	148	65,86	80,68	103,38	129,09	1,146	1,404	1,799	2,247
1,745	61,6	149	66,22	81,12	103,95	129,79	1,156	1,416	1,814	2,265
1,750	61,8	150	66,58	81,56	104,52	130,49	1,165	1,427	1,829	2,284
1,755	62,1	151	66,94	82,00	105,08	131,20	1,175	1,439	1,845	2,303
1,760	62,3	152	67,30	82,44	105,64	131,90	1,185	1,451	1,859	2,321
1,765	62,5	153	67,65	82,88	106,21	132,61	1,194	1,463	1,874	2,340
1,770	62,8	154	68,02	83,32	106,77	133,31	1,204	1,475	1,890	2,359
1,775	63,0	155	68,49	83,90	107,51	134,24	1,216	1,489	1,908	2,381
1,780	63,2	156	68,98	84,50	108,27	135,20	1,228	1,504	1,928	2,407
1,785	63,5	157	69,47	85,10	109,05	136,16	1,240	1,519	1,947	2,432
1,790	63,7	158	69,96	85,70	109,82	137,14	1,252	1,534	1,965	2,455
1,795	64,0	159	70,45	86,30	110,58	138,08	1,265	1,549	1,983	2,479
1,800	64,2	160	70,94	86,90	111,35	139,06	1,277	1,564	2,004	2,503
1,805	64,4	161	71,50	87,60	112,25	140,16	1,291	1,581	2,026	2,530
1,810	64,6	162	72,08	88,30	113,15	141,28	1,305	1,598	2,048	2,558
1,815	64,8	163	72,69	89,05	114,11	142,48	1,319	1,621	2,071	2,587
1,820	65,0	164	73,51	90,05	115,33	144,08	1,338	1,639	2,099	2,622
1,821	. .	..	73,63	90,20	115,59	144,32	1,341	1,643	2,104	2,628
1,822	65,1	..	73,80	90,40	115,84	144,64	1,345	1,647	2,110	2,635
1,823	. .	..	73,96	90,60	116,10	144,96	1,348	1,651	2,116	2,643
1,824	65,2	..	74,12	90,80	116,35	145,28	1,352	1,656	2,122	2,650
1,825	. .	165	74,29	91,00	116,61	145,60	1,356	1,661	2,128	2,657
1,826	65,3	..	74,49	91,25	116,93	146,00	1,360	1,666	2,135	2,666
1,827	. .	..	74,69	91,50	117,25	146,40	1,364	1,671	2,142	2,675
1,828	65,4	..	74,86	91,70	117,51	146,72	1,368	1,676	2,148	2,682
1,829	. .	..	75,03	91,90	117,76	147,04	1,372	1,681	2,154	2,689
1,830	. .	166	75,19	92,10	118,02	147,36	1,376	1,685	2,159	2,696
1,831	65,5	..	75,35	92,30	118,27	147,68	1,380	1,690	2,165	2,704
1,832	. .	..	75,53	92,52	118,56	148,03	1,384	1,695	2,172	2,711
1,833	65,6	..	75,72	92,75	118,85	148,40	1,388	1,700	2,178	2,720
1,834	. .	..	75,96	93,05	119,23	148,88	1,393	1,706	2,186	2,730
1,835	65,7	167	76,27	93,43	119,72	149,49	1,400	1,713	2,196	2,743
1,836	. .	..	76,57	93,80	120,19	150,08	1,406	1,722	2,207	2,755
1,837	. .	..	76,90	94,20	120,71	150,72	1,412	1,730	2,217	2,769

Lessive de soude à 15°. (D'après LUNGE.)

POIDS SPÉCIFIQUE	BAUMÉ	TWADDELL	Na^2O p. 100.	NaOH p. 100.	1 M^3 CONTIENT EN KG :	
					Na^2O	NaOH
1,007	1	1,4	0,47	0,61	4	6
1,014	2	2,8	0,93	1,21	9	12
1,022	3	4,4	1,55	2,00	16	21
1,029	4	5,8	2,10	2,71	22	28
1,036	5	7,2	2,60	3,35	27	35
1,045	6	9,0	3,10	4,00	32	42
1,052	7	10,4	3.60	4,64	38	49
1,060	8	12,0	4,10	5,29	43	56
1,067	9	13,4	4,55	6,87	49	63
1,075	10	15,0	5,08	6,55	55	70
1,083	11	16,6	5,67	7,31	61	79
1,091	12	18,2	6,20	8,00	68	87
1,100	13	20,0	6,73	8,68	74	95
1,108	14	21,6	7,30	9,42	81	104
1,116	15	23,2	7,80	10,06	87	112
1,125	16	25,0	8,50	10,97	96	123
1,134	17	26,8	9,18	11,84	104	134
1,142	18	28,4	9,80	12,64	112	144
1,152	19	30,4	10,50	13,55	121	156
1,162	20	32,4	11,14	14,37	129	167
1,171	21	34,2	11,73	15,13	137	177
1,180	22	36,0	12,33	15,91	146	188
1,190	23	38,0	13,00	16,77	155	200
1,200	24	40,0	13,70	17,67	164	212
1.210	25	42,0	14,40	18,58	174	225
1,220	26	44,0	15,18	19,58	185	239
1,231	27	46,2	15,96	20,59	196	253
1,241	28	48,2	16,76	21,42	208	266
1,252	29	50,4	17,55	22,64	220	283
1,263	30	52,6	18,35	23,67	232	299
1,274	31	54,8	19,23	24,81	245	316
1,285	32	57,0	20,00	25,80	257	332
1,297	33	59,4	20,80	26,83	270	348
1,308	34	61,6	21,55	27,80	282	364
1,320	35	64,0	22,35	28,83	295	381
1,332	36	66,4	23,20	29,93	309	399
1,345	37	69,0	24,20	31,22	326	420
1,357	38	71,4	25,17	32,47	342	441
1,370	39	74,0	26,12	33,69	359	462
1,383	40	76,6	27,10	34,96	375	483
1,397	41	79,4	28,10	36,25	392	506
1,410	42	82,0	29,05	37,47	410	528
1,424	43	84,8	30,08	38,80	428	553
1,438	44	87,6	31,00	39,99	446	575
1,453	45	90,6	32,10	41,41	466	602
1,468	46	93,6	33,20	42,83	487	629
1,483	47	96,6	34,40	44,38	510	658
1,498	48	99,6	35,70	46,15	535	691
1,514	49	102,8	36,90	47,60	559	721
1,530	50	106,0	38,00	49,02	581	750

Acide chlorhydrique. — Poids spécifiques aux différent

POIDS SPÉCIFIQUE à $\frac{15^{\circ}}{4^{\circ}}$ (vide).	DEGRÉS BAUMÉ	DEGRÉS TWADDELL	100 PARTIES EN POIDS D'ACIDE CHIMIQUEMEN			
			p. 100 HCl	p. 100 acide à 18° B.	p. 100 acide à 19° B.	p. 100 acide à 20° B.
1,000	0,0	0	0,16	0,57	0,53	0,49
1,005	0,7	1	1,15	4,08	3,84	3,58
1,010	1,4	2	2,14	7,60	7,14	6,66
1,015	2,1	3	3,12	11,08	10,41	9,71
1,020	2,7	4	4,13	14,67	13,79	12,86
1,025	3,4	5	5,15	18,30	17,19	16,04
1,030	4,1	6	6,15	21,85	20,53	19,16
1,035	4,7	7	7,15	25,40	23,87	22,27
1,040	5,4	8	8,16	28,99	27,24	25,42
1,045	6,0	9	9,16	32,55	30,58	28,53
1,050	6,7	10	10,17	36,14	33,95	31,68
1,055	7,4	11	11,18	39,73	37,33	34,82
1,060	8,0	12	12,19	43,32	40,70	37,97
1,065	8,7	13	13,19	46,87	44,04	41,09
1,070	9,4	14	14,17	50,35	47,31	44,14
1,075	10,0	15	15,16	53,87	50,62	47,22
1,080	10,6	16	16,15	57,39	53,92	50,31
1,085	11,2	17	17,13	60,87	57,19	53,36
1,090	11,9	18	18,11	64,35	60,47	56,41
1,095	12,4	19	19,06	67,73	63,64	59,37
1,100	13,0	20	20,01	71,11	66,81	62,33
1,105	13,6	21	20,97	74,52	70,01	65,32
1,110	14,2	22	21,92	77,89	73,19	68,28
1,115	14,9	23	22,86	81,23	76,32	71,21
1,120	15,4	24	23,82	84,64	79,53	74,20
1,125	16,0	25	24,78	88,06	82,74	77,19
1,130	16,5	26	25,75	91,50	85,97	80,21
1,135	17,1	27	26,70	94,88	89,15	83,18
1,140	17,7	28	27,66	98,29	92,35	86,17
1,1425	18,0		28,14	100,00	93,95	87,66
1,145	18,3	29	28,61	101,67	95,52	89,13
1,150	18,8	30	29,57	105,08	98,73	92,11
1,152	19,0		29,95	106,43	100,00	93,30
1,155	19,3	31	30,55	108,58	102,00	95,17
1,160	19,8	32	31,52	112,01	105,24	98,19
1,163	20,0		32,10	114,07	107,17	100,00
1,165	20,3	33	32,49	115,46	108,48	101,21
1,170	20,9	34	33,46	118,91	111,71	104,24
1,171	21,0		33,65	119,58	112,35	104,82
1,175	21,4	35	34,42	122,32	114,92	107,22
1,180	22,0	36	35,39	125,76	118,19	110,24
1,185	22,5	37	36,31	129,03	121,23	113,11
1,190	23,0	38	37,23	132,30	124,30	115,98
1,195	23,5	39	38,16	135,61	127,41	118,87
1,200	24,0	40	39,11	138,98	130,58	121,84

egrés de concentration, d'après Lunge et Marchlewski

PUR CONTIENNENT :		1 LITRE CONTIENT EN KILOGRAMMES :					
p. 100 acide à 21° B.	p. 100 acide à 22° B.	HCl	acide à 18° B.	acide à 19° B.	acide à 20° B.	acide à 21° B.	acide à 22° R.
0,47	0,45	0,0016	0,0057	0,0053	0,0049	0,0047	0,0045
3,42	3,25	0,012	0,041	0,039	0,036	0,034	0,033
6,36	6,04	0,022	0,077	0,072	0,067	0,064	0,061
9,27	8,81	0,032	0,113	0,106	0,099	0,094	0,089
12,27	11,67	0,042	0,150	0,141	0,131	0,125	0,119
15,30	14,55	0,053	0,188	0,176	0,164	0,157	0,149
18,27	17,38	0,064	0,225	0,212	0,197	0,188	0,179
21,25	20,20	0,074	0,263	0,247	0,231	0,220	0,209
24,25	23,06	0,085	0,302	0,283	0,264	0,252	0,240
27,22	25,88	0,096	0,340	0,320	0,298	0,284	0,270
30,22	28,74	0,107	0,380	0,357	0,333	0,317	0,302
33,22	31,59	0,118	0,419	0,394	0,367	0,351	0,333
36,23	34,44	0,129	0.459	0,431	0,403	0,384	0,365
39,20	37,27	0,141	0.499	0,469	0,438	0,418	0,397
42,11	40,04	0,152	0,539	0,506	0,472	0,451	0,428
45.05	42,84	0,163	0,579	0,544	0,508	0,484	0,460
47,99	45,63	0,174	0,620	0,582	0,543	0,518	0,493
50,90	48,40	0,186	0,660	0,621	0,579	0,552	0,523
53,82	51,17	0,197	0,701	0,659	0,615	0,587	0,558
56,64	53,86	0,209	0,742	0,697	0,650	0,620	0,590
59,46	56,54	0,220	0,782	0,735	0,686	0,654	0,622
62,32	59,26	0,232	0,823	0,774	0,722	0,689	0,655
65,14	61,94	0,243	0,865	0,812	0,758	0,723	0,687
67,93	64,60	0,255	0,906	0,851	0,794	0,757	0.719
70,79	67,31	0,267	0,948	0,891	0,831	0,793	0,754
73,64	70,02	0,278	0,991	0,931	0,868	0,828	0,788
76,52	72,76	0,291	1,034	0,972	0,906	0,865	0,822
79.34	75,45	0,303	1,077	1,011	0,944	0,901	0,856
82,20	78,16	0,315	1,121	1,053	0,982	0,937	0,891
83,62	79,51	0,322	1,143	1,073	1,002	0,955	0,908
85,02	80,84	0,328	1,164	1,094	1,021	0,973	0,926
87,87	83,55	0,340	1,208	1,135	1,059	1,011	0,961
89,01	84,63	0,345	1,226	1,152	1,075	1,025	0,975
90,79	86,32	0,353	1,254	1,178	1,099	1,049	0,997
93,67	89,07	0,366	1,299	1,221	1,139	1,087	1,033
95,39	90,70	0,373	1,326	1,246	1,163	1,109	1,054
96,55	91,81	0,379	1,345	1,264	1,179	1,125	1,070
99,43	94,55	0,392	1,391	1,307	1,220	1,163	1,106
100,00	95,09	0,394	1,400	1,316	1·227	1,171	1,113
102,28	97,26	0,404	1,437	1,350	1,260	1,202	1,143
105,17	100,00	0,418	1,484	1,394	1,301	1,241	1,180
107,90	102,60	0,430	1,529	1,437	1,340	1,279	1,216
110,63	105,20	0,443	1,574	1,479	1,380	1,317	1,252
113,40	107,83	0,456	1,621	1,523	1,421	1,355	1,289
116,22	110,51	0,469	1,667	1,567	1,462	1,395	1,326

Alcool

Poids spécifique et richesse *centésimale en volume* d'un alcool aqueux à 15°,56. Eau = 0,9991. (TRALLES.)

ALCOOL p. 100 en vol.	POIDS SPÉCIFIQUE	ALCOOL p. 100 en vol.	POIDS SPÉCIFIQUE	ALCOOL p. 100 en vol.	POIDS SPÉCIFIQUE	ALCOOL p. 100 en vol.	POIDS SPÉCIFIQUE
1	9 976	26	9 689	51	9 315	76	8 739
2	9 961	27	9 679	52	9 295	77	8 712
3	9 947	28	9 668	53	9 255	78	8 685
4	9 933	29	9 657	54	9 254	79	8 658
5	9 919	30	9 646	55	9 234	80	8 631
6	9 906	31	9 634	56	9 213	81	8 603
7	9 893	32	9 622	57	9 192	82	8 575
8	9 881	33	9 609	58	9 170	83	8 547
9	9 869	34	9 596	59	9 148	84	8 518
10	9 857	35	9 583	60	9 126	85	8 488
11	9 845	36	9 570	61	9 104	86	8 458
12	9 834	37	9 559	62	9 082	87	8 428
13	9 823	38	9 541	63	9 059	88	8 397
14	9 812	39	9 526	64	9 036	89	8 365
15	9 802	40	9 510	65	9 013	90	8 332
16	9 791	41	9 494	66	8 989	91	8 299
17	9 781	42	9 478	67	8 965	92	8 265
18	9 771	43	9 461	68	8 941	93	8 230
19	9 761	44	9 444	69	8 917	94	8 194
20	9 751	45	9 427	70	8 892	95	8 157
21	9 741	46	9 409	71	8 867	96	8 118
22	9 731	47	9 391	72	8 842	97	8 077
23	9 620	48	9 373	73	8 817	98	8 034
24	9 710	49	9 354	74	8 791	99	7 988
25	9 700	50	9 335	75	8 765	100	7 939

Poids spécifique et richesse *centésimale en poids* d'un alcool aqueux à 15°,5. (FOWNER.)

POIDS SPÉCIFIQUE	ALCOOL p. 100 en poids.	POIDS SPÉCIFIQUE	ALCOOL p. 100 en poids.	POIDS SPÉCIFIQUE	ALCOOL p. 100 en poids.	POIDS SPÉCIFIQUE	ALCOOL p. 100 en poids.
0,9991	0,5	0,9855	9	0,9741	18	0,9623	27
0,9981	1	0,9841	10	0,9728	19	0,9609	28
0,9965	2	0,9828	11	0,9716	20	0,9593	29
0,9947	3	0,9815	12	0,9704	21	0,9578	30
0,9930	4	0,9802	13	0,9691	22	0,9560	31
0,9914	5	0,9789	14	0,9678	23	0,9544	32
0,9898	6	0,9778	15	0,9665	24	0,9528	33
0,9884	7	0,9766	16	0,9652	25	0,9511	34
0,9869	8	0,9735	17	0,9638	26	0,9490	35

POIDS SPÉCIFIQUE	ALCOOL p. 100 en poids.	POIDS SPÉCIFIQUE	ALCOOL p. 100 en poids.	POIDS SPÉCIFIQUE	ALCOOL p. 100 en poids.	POIDS SPÉCIFIQUE	ALCOOL p. 100 en poids.
0,9470	36	0,9113	53	0,8721	70	0,8305	87
0,9452	37	0,9090	54	0,8696	71	0,8279	88
0,9434	38	0,9069	55	0,8672	72	0,8254	89
0,9416	39	0,9047	56	0,8649	73	0,8228	90
0,9396	40	0,9025	57	0,8625	74	0,8199	91
0,9376	41	0,9001	58	0,8603	75	0,8172	92
0,9356	42	0,8979	59	0,8581	76	0,8145	93
0,9335	43	0,8956	60	0,8557	77	0,8118	94
0,9314	44	0,8932	61	0,8533	78	0,8089	95
0,9292	45	0,8908	62	0,8508	79	0,8061	96
0,9270	46	0,8886	63	0,8483	80	0,8031	97
0,9249	47	0,8863	64	0,8459	81	0,8001	98
0,9228	48	0,8840	65	0,8434	82	0,7969	99
0,9206	49	0,8816	66	0,8408	83	0,7938	100
0,9184	50	0,8793	67	0,8382	84		
0,9160	51	0,8769	68	0,8357	85		
0,9135	52	0,8745	69	0,8331	86		

Conversion des densités en degrés *over proof* et *under proof*
à 60° F = 12° 4/9 R = 15°,15 C.

OVER PROOF	POIDS SPÉCIFIQUE	OVER PROOF	POIDS SPÉCIFIQUE	OVER PROOF	POIDS SPÉCIFIQUE	UNDER PROOF	POIDS SPÉCIFIQUE	UNDER PROOF	POIDS SPÉCIFIQUE
p. 100									
67	0,8156	32,0	0,8769	8,0	0,9100	6,0	0,9270	26,3	0,9488
65,0	0,8199	30,0	0,8797	7,1	0,9111	7,0	0,9282	28,0	0,9503
63,1	0,8238	28,0	0,8825	5,9	0,9126	8,0	0,9295	30,1	0,9522
63,1	0,8277	26,0	0,8854	5,0	0,9137	9,0	0,9306	35,1	0,9565
60,0	0,8298	24,0	0,8883	3,9	0,9152	10,0	0,9318	40,1	0,9603
58,0	0,8336	21,9	0,8912	3,0	0,9163	11,0	0,9329	45,0	0,9638
56,0	0,8376	19,9	0,8940	1,9	0,9178	12,1	0,9341	50,3	0,9674
54,1	0,8413	19,1	0,8951	1,0	0,9189	13,1	0,9353	54,8	0,9701
52,1	0,8448	18,0	0,8966	Proof sprit.	0,9200	14,2	0,9364	60,4	0,9734
50,1	0,8482	16,9	0,8981			15,3	0,9376	65,3	0,9762
48,0	0,8516	15,9	0,8996	Under proof		16,0	0,9384	70,1	0,9790
46,0	0,8550	15,0	0,9008			17,1	0,9396	75,4	0,9822
43,9	0,8583	13,9	0,9023	p. 100		18,2	0,9407	80,4	0,9854
42,0	0,8615	13,1	0,9034	1,3	0,9214	19,3	0,9419	85,2	0,9886
40,0	0,8646	12,0	0,9049	2,2	0,9226	20,0	0,9426	90,2	0,9922
38,0	0,8678	11,1	0,9060	3,1	0,9237	22,2	0,9448	95,4	0,9962
35,9	0,8709	10,0	0,9075	4,0	0,9248	23,9	0,9464	100,0	1,0000
34,1	0,8737	8,9	0,9089	5,0	0,9259				

APPENDICE

Liste des brevets allemands concernant l'acide acétique, l'acétone, l'esprit de bois (alcool méthylique) et la carbonisation du bois jusqu'au commencement de l'année 1902.

Dressée par HERMANN NEUENDORF, Directeur de l'office des patentes à Berlin.

Cl. 12. N° 401. Four pour l'extraction de l'acide pyroligneux sans emploi de combustible particulier. Dr phil. G. SCHEFFER. 6 septembre 1877. (Expiré.)

Cl. 12. N° 12 432. Appareil distillatoire pour matières solides à chargement mécanique et marche continue. F. LÜRMANN, à Osnabrück. 26 juin 1880. (Expiré.)

Cl. 6. N° 13 165. Préparation de l'acide acétique. A. WÜNSCHE, Egeln. 18 juillet 1880. (Expiré.)

Cl. 6. N° 14 909. Innovation dans les appareils pour la préparation du vinaigre. O. F. BOOMER et H. R. RANDALL, Brooklyn, Amérique. 18 janvier 1881. (Expiré.)

Cl. 6. N° 15 906. Innovation dans la fabrication du vinaigre. C. HÜTTMANN, Berlin, Waldmarstrasse 10 a. 20 avril 1881. (Expiré.)

Cl. 10. N° 16 961. Innovations dans les fours pour la carbonisation du bois, de la tourbe et du lignite. OCTAVIO GRAF ZUR LIPPE, Villa Frisdegg, Autriche. 5 juin 1881. (Expiré.)

Cl. 6. N° 17 946. Procédé pour concentrer le vinaigre par évaporation à l'aide du chlorure de calcium. Les frères BUCK, Lubeck. 26 octobre 1881. (Expiré.)

Cl. 29. N° 20 028. Procédé et dispositif pour la carbonisation des substances végétales, de la laine, des déchets, des chiffons, etc. A. KREUSCH et EMONDS, Dolhain, par Verviers, Belgique. 31 décembre 1881. (Expiré.)

Cl. 12. N° 22 163. Appareil pour l'obtention de produits par distillation sèche de substances solides. H. WURTZ, New-York, Amérique du Nord, 1er août 1882. (Expiré.)

Cl. 12. N° 47 093. Procédé pour la préparation d'une combinaison d'acétone avec l'acide sulfureux pour la production du froid, Dr phil. P. BÖSNECK, Leipzig-Lindenau. 28 janvier 1888. (Expiré.)

Cl. 10. N° 48 372. Procédé pour la préparation d'un charbon de bois riche en hydrogène. O. BOWEN, Londres, 66, Mark Lane, A. S. TOMKINS, à Holmwood

Caterham, Angleterre, et J. Cobeldick, Londres, St-Pirans, Stockwell Road. 18 novembre 1888. (Expiré.)

Cl. 12. N° 48 549. Procédé pour la séparation d'acide acétique et d'acétates à l'aide du chlorure de magnésium. Dr Chr. Heinzerling, Biedenkopf. 23 janvier 1889. (Expiré.)

Cl. 10. N° 50 338. Appareil à carbonisation transportable. Joh. Black, Bahnhof Brilon. 19 avril 1889. (Expiré.)

Cl. 10. N° 51 518. Innovation dans les dispositifs de carbonisation. Fr. Brunck, Dortmund, Arndstrasse. 18 juin 1879. (Non expiré.)

Cl. 12. N° 51 713. Appareil pour la rectification et la distillation de l'acide acétique. Dr J. Werber, Brunswick, Maschstram 27, 3 septembre 1889. (Expiré.)

Cl. 10. N° 52 275. Appareil pour la carbonisation continue des déchets de bois et de cuir. 5 septembre 1889. (Expiré.)

Cl. 10. N° 53 617. Four pour la carbonisation continue. H. Ekelund, Jönköping. 5 janvier 1890. (Expiré.)

Cl. 10. N° 53 776. Procédé et appareil pour la préparation de charbon noir, avec extraction simultanée des produits secondaires. L. Zwillinger, Vienne. 12 septembre 1889. (Expiré.)

Cl. 10. N° 58 808. Procédé pour l'extraction de l'esprit de bois, du vinaigre de bois, etc. dans la carbonisation en meules. A. Huckendick, Neheim, et F. W. Lefelmann, Aue, près Berleburg. 27 janvier 1891. (Expiré.)

Cl. 10. N° 60 520. Appareil pour l'utilisation des gaz dégagés dans la carbonisation du bois. F. W. Lefelmann, Berleburg. 16 juin 1891. (Expiré.)

Cl. 10. N° 61 532. Four de carbonisation à marche continue. E. Stauber, Hambourg. 5 avril 1891. (Expiré.)

Cl. 12. N° 61 754. Procédé pour produire de l'acide acétique à haut degré. L. Rohrmann, Krauschwitz, près Muskau. 26 juillet 1891. (Expiré.)

Cl. 6. N° 94 627. Procédé pour la dénaturation de l'alcool à l'aide des huiles d'acétone. J. E. Lang, Berne. 5 mai 1896. (Expiré.)

Cl. 12. N° 65 447. Procédé pour la distillation de la sciure de bois et des déchets de bois. J. F. Bergmann, Neheim sur la Ruhr. 31 janvier 1891. (Non expiré.)

Cl. 12. N° 66 761. Procédé pour la production d'acide acétique à haut degré. L. Rohrmann, Krauschwitz, près Muskau, (Addition au brevet n° 61 744). 22 juillet 1892. (Expiré.)

Cl. 10. N° 67 099. Four de carbonisation. Dr J. Leschhorn, Pluder, par Guttenberg, Silésie supérieure. 24 mai 1892. (Non expiré.)

Cl. 10. N° 67 189. Four à cuve pour la carbonisation continue. E. Stauber, Hambourg. 17 juin 1892. (Expiré.)

Cl. 10. N° 74 511. Procédé pour la préparation des briquettes de sciure de bois. W. Heimroth, Hanovre. 5 août 1892. (Expiré.)

Cl. 10. N° 77 638. Dispositif à travail continu pour la dessiccation, la carbonisation et le refroidissement de la tourbe, de la sciure de bois, etc. N. K. H. Ekelund, Jönköping, Suède. 30 décembre 1893. (Expiré.)

Cl. 10. N° 78 312. Dispositif pour la carbonisation de la tourbe, de la sciure de bois et matières analogues. R. Lainder, Saint-Pétersbourg, et R. Haig, à Paislay, Ecosse. 1er novembre 1892. (Expiré.)

Cl. 12. N° 78 861. Procédé pour purifier l'anthracène brut à l'aide de l'acétone. Fabriques de couleurs FRIEDR. BAYER et Cie, Elberfeld. 15 avril 1894. (Non expiré.)

Cl. 10, N° 79 184. Four de carbonisation (addition au brevet 69 099). Fabrique de produits chimiques, PLUDER, G. m. b. H. PLUDER, cercle de Lublinitz. 12 mai 1894. (Non expiré.)

Cl. 12. N° 80 624. Procédé pour la distillation de la sciure de bois et des déchets de bois. (Addition au brevet 65 447.) 1er mars 1893. (Non expiré.)

Cl. 12. N° 81 914. Procédé pour la préparation de l'acétone. A. BAUSCHLICHER, Zbirow, Bohême. 12 juillet 1894. (Non expiré.)

Cl. 12. N° 83 439. Procédé pour l'extraction de l'acétone des huiles d'acétone. Dr R. JÜRGENSEN et A. BAUSCHLICHER, Prague. 12 juillet 1894. (Non expiré.)

Cl. 12. N° 86 813. Procédé pour faciliter la dessiccation, le frittage et la décomposition de l'acétate de chaux. J. BLACK, Holzminden. 13 décembre 1894. (Expiré.)

Cl. 10. N° 86 143. Procédé pour utiliser les dépôts calcaires des fabriques d'esprit de bois. J. BLACK et E. LEINHAAS, Freiberg. 24 février 1895. (Expiré.)

Cl. 12. N° 88 014. Procédé pour la distillation de la sciure de bois et des déchets de bois. (Deuxième addition au brevet n° 65 447.) Société par actions pour la dessiccation de drèches, Cassel. (Non expiré.)

Cl. 12. N° 89 120. Procédé pour la distillation du bois. A. SCHMIDT, Cassel. 28 janvier 1896. (Non expiré.)

Cl. 12. N° 90 801. Procédé pour obtenir des briquettes compactes de charbon de bois avec la sciure de bois, les déchets de bois, etc. S. KATZ, Hambourg. 13 mai 1896. (Expiré.)

Cl. 12. N° 92 418. Procédé pour préparer de l'acide acétique pur. STEPHAN, HOFFMANN et Cie, Berlin et Neu-Köln. 29 novembre 1894. (Non expiré.) (Procédé par le vide de VON DER LINDE.)

Cl. 12. N° 94 497. Procédé pour la préparation d'acétates neutres de plomb, de cuivre, etc., avec emploi d'air comprimé. A. SCHMIDT, Cassel. 16 août 1896. (Non expiré.)

Cl. 12. N° 96 764. Procédé pour l'épuration d'une solution d'acétate de plomb contenant des produits goudronneux. A. SCHMIDT, Cassel. 3 décembre 1896. (Expiré.)

Cl. 12. N° 99 255. Procédé pour la séparation électrolytique de l'acide acétique. Comte H. PLATER-SYBERG, Paris. 29 décembre 1897. (Non expiré.)

Cl. 12. N° 99 255. Procédé pour la préparation de cétones non saturées avec les huiles de goudron de bois. KESTNER et Cie, Bellevue, près Giromagny (territoire de Belfort). 1er avril 1897. (Non expiré.)

Cl. 10. N° 99 683. Dispositif pour dessécher et carboniser le bois, la tourbe, etc. Dr H. FISCHER, Dresde-Plauen. 10 décembre 1897. (Non expiré.)

Cl. 10. N° 100 414. Procédé pour carboniser le bois ou les déchets de bois, la tourbe, etc. W. A. G. VON HEIDENSTAM, Skonvik, Suède. 3 avril 1897. (Non expiré.)

Cl. 12. N° 101 588. Procédé pour la distillation sèche. Société pour la dessiccation des drèches, Cassel. 7 décembre 1897. (Non expiré.)

Cl. 12. N° 102 957. Procédé et appareil pour l'obtention de produits de distillation liquides avec le bois et les déchets de bois, sans dépense de

combustible et avec travail continu, J. Bach, Riga. 7, septembre 1897. (Non expiré.)

Cl. 10. N° 103 724. Fermeture de fond pour cornues verticales pour la carbonisation de la tourbe, du bois, etc. Société pour la dessiccation des drèches, Cassel. 1er novembre 1898. (Non expiré.)

Cl. 10. N° 103 922. Dispositif pour la préparation de charbon solide avec le bois, les déchets de bois, la tourbe, etc., par carbonisation sous pression constante, V. A. G. Von Heidenstam, Stockholm. 15 mars 1898. (Non expiré.)

Cl. 12. N° 106 714. Appareil à marche continue pour la dessiccation, la distillation et le refroidissement de substances boueuses, pulvérulentes et en morceaux. C. Knopf, à Eidelstedt, et E. Westphal, à Stellingen. 28 juillet 1898. (Non expiré.)

Cl. 10. N° 106 960. Four à cornues avec renversement du tirage, pour la carbonisation du bois, etc. B. Osann, Concordiahütte. 21 janvier 1899. (Non expiré.)

Cl. 12. N° 107 094. Procédé pour purifier le vinaigre de bois brut. Société pour la dessiccation des drèches. Cassel. 16 juillet 1898. (Non expiré.)

Cl. 12. N° 107 224. Machine pour la préparation de l'esprit de vinaigre avec la sciure de bois. P. Schneider, Düsseldorf. 26 septembre 1898. (Non expiré.)

Cl. 12. N° 109 014. Procédé pour la préparation de l'alcool méthylique et de la formaldéhyde par oxydation du méthane. Dr G. Glock, Berlin. 11 décembre 1898. (Non expiré.)

Cl. 12. N° 11 987. Procédé pour la distillation sèche du bois. Dr Franz Schmidt, Bergdorf, près Hambourg. 22 octobre 1896.

Cl. 12. N° 13 276. Procédé pour la distillation sèche du bois, etc. Robert Meyer, Breslau. 6 octobre 1896.

Cl. 10. N° 112 932. Procédé et four à travail continu pour la carbonisation du bois, de la tourbe etc. G. Grönndal, Pittkäranta, Finlande. 18 juillet 1899.

Cl. 10. N° 114 551. Procédé et dispositif pour la carbonisation du bois, de la tourbe, etc., sous pression uniforme, réglable. W. A. G. Von Heidenstam, Skönvik, Suède. 2 février 1900.

Cl. 12. N° 112 178. Cornues rotatives avec enveloppe en tôle ondulée. Dr Willy Saulmann, Berlin. 8 septembre 1899.

Cl. 12. N° 112 398. Cornues rotatives avec enveloppe en tôle ondulée. Dr Willy Saulmann, Berlin. 8 septembre 1899.

Cl. 12. N° 113 024. Cornues rotatives pour la distillation sèche du bois, de la tourbe, de la houille, etc. E. Larsen, Copenhague. 27 mai 1899.

Cl. 12. N° 114 196. Procédé pour l'extraction de l'acétone. J. L. Hawliezek, Liverpool. 6 juin 1899.

Cl. 12. N° 114 637. Procédé pour la distillation sèche du bois et des matières analogues. C. Weyland, Berlin. 23 juillet 1898.

Cl. 12. N° 115 524. Procédé pour la distillation sèche du bois, de la tourbe en fragments. R. Bock, Magdebourg. 22 février 1899.

Cl. 12. N° 116 648. Cornues pour la distillation sèche de la sciure de bois, etc. H. Spurrier, Montréal. 8 octobre 1898.

Cl. 12. N° 117 539. Procédé pour la préparation d'acide acétique à haut degré avec l'acétate de chaux. Chemische Fabrik, Renania. 8 mars 1898.

Cl. 12. N° 118 608. Procédé pour la fabrication de l'acide acétique. Dr P. Bössneck, Glauchau, Silésie. 13 décembre 1899.

Cl. 12. N° 121 199. Procédé pour l'obtention d'acide acétique à haut degré avec l'acétate de chaux. E. A. Behrens et Joh. Behrens, Brême. 6 octobre 1899.

Cl. 12. N° 122 853. Procédé pour la distillation sèche du bois. Dr L. Wenghöffer, Berlin.

Cl. 12. N° 124 233. Procédé pour l'élimination des impuretés empyreumatiques de l'acide acétique brut. J. Behrens, Brême. 10 juin 1900.

Cl. 12. N° 127 668. Procédé pour l'obtention d'acide acétique concentré pur. Rolof Jürgensen et August Bauschlicher, Prague. 20 juillet 1900.

Cl. 12. N° 132 679. Machine pour l'extraction d'esprit de vinaigre de la sciure de bois. (Addition au brevet n° 107 224.) Peter Schneider, Crefeld. 3 janvier 1902.

Cl. 12. N° 134 997. Appareil pour la préparation de l'acétone avec les acétates. F. H. Meyer, Hannover-Hainholz. 9 novembre 1900.

TABLE DES MATIÈRES

CHAPITRE PREMIER

HISTORIQUE DE LA DISTILLATION DU BOIS

Développement 1
Acide acétique 3
Esprit de bois 5
Acétone 7
L'industrie de la carbonisation du bois en Allemagne 7
L'industrie de la carbonisation du bois dans les autres États 11
Autriche-Hongrie 11
France 12
Suède 13
Russie 15
Amérique 17
Régime douanier 17

CHAPITRE II

MATIÈRES PREMIÈRES DE LA DISTILLATION DU BOIS

Espèces de bois 21
Rendements des différentes espèces de bois 22
Anatomie du bois 22
Composition chimique du bois 25
Teneur en eau du bois 26
Bois séché à l'air 30
Poids spécifique, poids du mètre cube, etc. 31
Achat, transport et empilage du bois 34
Autres matières premières pour la carbonisation du bois : chaux vive, acide sulfurique, combustibles 37

CHAPITRE III

MODIFICATIONS CHIMIQUES ÉPROUVÉES PAR LE BOIS SOUMIS A LA DISTILLATION SÈCHE

Distillation sèche du bois, expériences de Violette 39
Forme sous laquelle est pratiquée industriellement la distillation sèche du bois 42
Produits de la distillation du bois 43
Gaz du bois 43
Vinaigre de bois et goudron de bois 45
Charbon de bois 46
Méthodes en usage pour le traitement du vinaigre de bois et du goudron des bois à feuilles larges, des bois à feuilles aciculaires et des bois de déchets 46

CHAPITRE IV

DISPOSITION DES USINES DE CARBONISATION DU BOIS ET CONDUITE DE L'OPÉRATION

A. Carbonisation des bois à feuilles larges 49
1. *Carbonisation dans des cornues horizontales* 49
Visite d'une usine de carbonisation du bois 50
Parc au bois 51
Bâtiment des cornues 53
Tirage du charbon 54
Chargement des cornues 55
Séchoir pour l'acétate de chaux 55
Appareils de condensation 56
Conduite du gaz 57
Clarification du vinaigre de bois 58
Séparation du goudron 58
Traitement du vinaigre de bois 59
Système à trois chaudières 60
Rectification des flegmes méthyliques 62
Éléments des appareils à colonne 64
De la rectification 66
Traitement de la solution d'acétate de chaux 71
Frittage de l'acétate de chaux 76
Acétate de chaux brun 77
Emploi du goudron de vinaigre 78
Traitement du goudron de bois 78
2. *Carbonisation dans des cornues verticales* 84
Construction et disposition dans les fours des cornues verticales . 85
Chauffage au gaz de gazogène 86

Manœuvre des cornues verticales 86
Vidange des cornues verticales 87
3. Cornues de grandes dimensions. 90
Fours-meules. 91
Cornues américaines. 94
B. Carbonisation du bois à feuilles aciculaires. 95
Bénéfices 95
Carbonisation du bois de souches de pin. 96
Différences entre les procédés de carbonisation en fours en en cornues 98
Traitement du bois de souches. 100
Pratique de la carbonisation des bois à feuilles aciculaires 101
Traitement du vinaigre de bois résineux 104
Séparation du goudron de pin et de l'huile de pin brute 106
Purification de l'huile de pin 107
C. Carbonisation de la sciure de bois et des déchets de bois analogues. . 111
Appareils de carbonisation pour la sciure de bois 113
Calcul du rendement d'une usine de carbonisation des déchets de bois 116
Les brevets de Bergmann et la Société de dessiccation des drèches de Cassel 118
Procédé de Heidenstam. 120
Utilisation des déchets d'après Bühler 121

CHAPITRE V

DISPOSITIONS GÉNÉRALES D'UNE USINE DE CARBONISATION DU BOIS

Chaudières à vapeur 126
Pompes, etc. 127
Éclairage 128
Dispositifs d'extinction des incendies. 130
Approvisionnement d'eau. 131
Eaux résiduaires. 133
Voies de fer. 133
Disposition générale des bâtiments 133
Combustibles 134

CHAPITRE VI

CONDITIONS ET FRAIS D'ÉTABLISSEMENT ET CALCUL DU RENDEMENT D'UNE USINE DE CARBONISATION DU BOIS

Carbonisation des bois à feuilles larges. 141
Carbonisation des bois à feuilles aciculaires 142
Carbonisation des déchets de bois 144

CHAPITRE VII

TRAITEMENT DES PRODUITS BRUTS DE LA CARBONISATION DU BOIS : GOUDRON, ACÉTATE DE CHAUX, ESPRIT DE BOIS, CHARBON DE BOIS

A. Traitement du goudron 146
Séparation des produits de la distillation du goudron 149
Évacuation du brai. 151
Extraction de la créosote brute. 153
Créosote pure et gaïacol 155
Huiles légères 155
B. Traitement du pyrolignite de chaux. 158
1. Préparation de l'acide acétique 159
Préparation de l'acide acétique avec l'acétate de soude 160
Préparation de l'acide acétique avec le pyrolignite de chaux . . . 161
Procédé à l'acide chlorhydrique 162
Procédé à l'acide sulfurique. 170
Avantages et inconvénients du procédé. 172
Procédé de K. von der Linde. 174
Procédé de E.-A. Behrens. 175
Exploitation et disposition d'une fabrique d'acide acétique 176
Appareil de rectification 184
Conduite de la rectification. 189
Acide acétique pur (acide acétique bon goût) 191
Résidus 193
Conditions d'établissement d'une fabrique d'acide acétique. . . . 195
2. Préparation de l'acétate de soude 197
Préparation de l'acétate de sodium avec l'acétate de chaux. . . . 197
Préparation de l'acétate de sodium avec le vinaigre de bois. . . . 198
Préparation de l'acétate de sodium avec l'acide acétique. 201
3. Préparation de l'acétone. 205
Réactions qui se passent dans la distillation sèche du pyrolignite de chaux. 206
Exploitation d'une fabrique d'acétone 207
Préparation de l'acétone brute. 208
Lavage de l'acétone brute. 215
Rectification de l'acétone brute 216
Séparation et traitement des huiles d'acétone 218
Appareils nécessaires pour la rectification, mode de fonctionnement 220
Rendement 222
Préparation du chloroforme. 223
Préparation de l'iodoforme 224
C. Préparation de l'alcool méthylique pur et de l'alcool méthylique pour dénaturation avec l'esprit de bois brut. 224
Généralités. 224

Pratique de la rectification 228
Esprit de bois pour dénaturation 233
Méthyle pur 234
Alcool allylique , ... 236
Esprit de bois anglais 237
Marche générale de la fabrication 238
Rendements 240
D. Traitement du charbon de bois et briquettes. 242

CHAPITRE VIII

PARTIE ANALYTIQUE

Utilité de l'analyse 247
A. Essai des matières premières 248
a. Détermination de la valeur de la chaux. 249
Teneur en CaO du lait de chaux 250
Analyse quantitative. 252
Dosage volumétrique du magnésium. 251
b. Détermination de la valeur de l'acide sulfurique. 252
Détermination de la teneur d'après le poids spécifique, à l'aide de la table de Lunge et Naef 252
Essai alcalimétrique 253
B. Analyse des produits fabriqués 254
a. Essai de l'acétate de chaux 254
Essai d'après Frésenius et prélèvement des échantillons. 255
Poids spécifique et teneur centésimale des solutions d'acétate de chaux. 259
Poids spécifique et teneur centésimale des solutions d'acétate de soude 260
b. Analyse technique du vinaigre de bois brut. 260
Titrage direct du vinaigre de bois. 261
Titrage après distillation, détermination de l'esprit de bois . . . 262
c. Essai de l'acétone. 264
Essai de l'acétone d'après le mode allemand 265
Essai de l'acétone d'après le mode anglais 266
d. Analyse de l'acide acétique 267
I. Acide acétique brut. 267
Acide acétique brut du procédé à l'acide chlorhydrique 267
Acide acétique brut du procédé à l'acide sulfurique 268
II. Analyse de l'acide acétique industriel, de l'acide acétique cristallisable et de l'essence de vinaigre 269
Essai qualitatif 270
Essai quantitatif. 271
Détermination par le poids spécifique 272
Détermination alcalimétrique. 273
Essai par les huiles essentielles 277

Détermination du point de solidification 280
e. Analyse des produits de l'esprit de bois brut 281
I. Analyse de l'esprit de bois brut 281
1. Alcoométrie de l'esprit de bois 282
2. Dosage de l'alcool méthylique dans l'esprit de bois brut . . . 287
3. Détermination de l'acétone dans l'esprit de bois brut 290
Méthode de Kræmer 291
Méthode volumétrique de Messinger 293
Méthode de Denigès 296
4. Détermination de l'alcool allylique 298
5. Détermination de l'acétate de méthyle 299
II. Analyse de l'esprit de bois de dénaturation 300
Essai de l'esprit de bois de dénaturation allemand conformément aux instructions officielles 300
Instruction du gouvernement austro-hongrois pour l'essai de l'esprit de bois de dénaturation 302
Instruction du gouvernement anglais pour l'essai de l'esprit de bois de dénaturation 304
Procédés officiels de l'administration française des contributions indirectes pour l'essai du méthylène type régie, des alcools dénaturés et des alcools viniques admissibles à la dénaturation 309
III. Analyse du méthyle pur 318
C. Tables des richesses de l'acide sulfurique, de l'acide chlorhydrique, des lessives de soude et de l'alcool 320
Acide sulfurique 321
Lessives de soude 325
Acide chlorhydrique 326
Alcool 328

APPENDICE

Liste des brevets allemands concernant l'acide acétique, l'acétone, l'esprit de bois et la carbonisation du bois, jusqu'au commencement de l'année 1902 332

TABLE ALPHABÉTIQUE

A

Acétate de chaux brun, 77.
— essai, 254.
— gris, 47. 76 (Voy. *Pyrolignite de chaux*).
— traitement, 71.
Acétate de méthyle, dosage dans l'esprit de bois brut, 299.
Acétate de soude, essai, 259 ; préparation, 197 ; avec l'acétate de chaux, 197 ; avec l'acide acétique, 201 ; avec le vinaigre de bois, 198.
Acétone, 3, 7 ; essai, 264, 265, 266 ; dosage, dans l'esprit de bois brut, 290 ; d'après Denigès, 286 ; d'après Kræmer, 291 ; d'après Messinger, 291 ; dosage dans les alcools dénaturés, 312 ; dans les méthylènes, 309.
Acétone brute, lavage, 215 ; préparation, 208 ; rectification, 216, 221.
Acide acétique, 3 ; analyse, 267, 268, 269 ; point de solidification, 280 ; préparation, 199 ; avec l'acétate de soude, 160 ; par le procédé à l'acide chlorhydrique, 162 ; par le procédé à l'acide sulfurique, 170 ; par le procédé Behrens, 175 ; par le procédé Linde, 174 ; avec le pyrolignite de chaux, 161 ; rectification, 184.
Acide acétique bon goût, 191.
—— cristallisable, 162, 190, 267.
—— pur, 191.
—— fabrique d', disposition, 176.
——— conditions d'établissement, 195.
Acide chlorhydrique, table des richesses 326.
Acide mucique pyrogéné, 2.
— pyroligneux, 2.
— sulfurique, 37 ; essai, 252, table de richesses, 321.
Alcool, tables des richesses, 327.
— allylique, 236 ; dosage dans l'esprit de bois brut, 298.
Alcool méthylique, 224 ; dosage dans l'esprit de bois brut, 287 ; rectification, 228.
Alcool vinique admissible à la dénaturation, 314 ; dosage dans les huiles essentielles, 315.
Alcoométrie de l'esprit de bois, 282.
Allemagne, carbonisation du bois en 7.
Amérique, carbonisation du bois en, 12.
Appareil distillatoire à colonne, 64.
Autriche-Hongrie, carbonisation du bois en, 11.

B

Behrens, préparation de l'acide acétique, 175.
Bergmann, carbonisation des déchets de bois, 115, 118.
Bois, achat, 34.
— anatomie, 22.
— composition chimique, 25.
— distillation sèche, 39.
— empilage, 34.
— espèces, 21.
— à feuilles aciculaires (Voy. *Carbonisation*).
— à feuilles larges (Voy. *Carbonisation*.)
— poids du mètre cube, 31.
— poids spécifique, 31.
— rendements en produits de distillation, 22.
— séché à l'air, 30.
— de souches de pin, 100. (Voy. *carbonisation*.)
— teneur en eau, 26.
— transport, 34.
Bössneck, préparation de l'acide acétique, 169.
Brai, 151.
Briquettes de charbon de bois, 242.
Bühler, carbonisation des déchets de bois, 121.

C

Carbonisation du bois en Allemagne, 71.
— en Amérique, 17 ; en Autriche-Hongrie, 11 ; en France, 12 ; en Russie, 15 ; en Suède, 13.
Carbonisation du bois à feuilles aciculaires, 95, 101.
Carbonisation du bois à feuilles larges, 49 ; en cornues horizontales, 49 ; en cornues verticales, 84 ; en fours-meules, 96.
Carbonisation du bois en fours, 87, 98.
Carbonisation, produits de la, 43.
Carbonisation des souches de pin, 96.
Carbonisation des déchets de bois, 111, 144.
Carbonisation de la sciure de bois, 111, 113, 118, 120, 121.
Cellulose, 25.
Charbon de bois, 46, 241.
—— tirage du, 54.
Chaudières à vapeur, 126.
Chaux, 37 ; essai, 248, 250.
Chevandier, teneur en eau du bois, 28.
Chloroforme, 225.
Combustibles, 37, 134.
Condensateur, 56.
Cornues américaines, 94.
Cornues de distillation, 53, 84 ; chargement, 55 ; chauffage au gaz de gazogène, 86 ; horizontales, 49, 53 ; verticales, 84 (manœuvres, 86, vidange, 87).
Créosote brute, 153 ; pure, 155.

D

Déchets de bois. (Voy. *Carbonisation.*)
Denigès, dosage de l'acétone, 296.
De Saussure, teneur en eau de bois, 26.
Distillation du bois, historique de la, 1.
Droits de douane sur les produits de la carbonisation du bois, 18.

E

Eau d'acétone, 212.
Eau, approvisionnement d', 131.
Eaux résiduaires, 133.
Éclairage, 128.
Éprouvette, 62.
Esprit de bois, 3, 5.
—— anglais, 236.
Esprit de bois brut commercial, 47 ; alcoométrie, 282 ; analyse, 282 ; composition, 226 ; traitement, 224, 237.
Esprit de bois pour dénaturation, 233 ; essai d'après les instructions allemandes, 300 ; d'après les instructions anglaises, 304 ; d'après les instructions austro-hongroises, 302 ; d'après les instructions françaises, 309.
Essence de térébenthine, 48.
— de vinaigre, 190.

F

Fischer, gaz du bois, 44.
Flegmes méthyliques, rectification, 63.
Fours-meules, 91.
France, carbonisation du bois en, 12.

G

Gaïacol 155.
Gaz de bois, 44.
Gondolage du bois, 30.
Goudron de bois, 45, 47 ; traitement, 78, 146 ; produit de distillation, 148.
Goudron, chauffage au, 136.
— de pin, 106.
— de vinaigre, 78.
Grodski, dosage de l'alcool méthylique, 288.

H

Hartig, maladies du bois, 37 ; teneur en eau du bois, 28.
Heidenstam, carbonisation des déchets de bois, 115.
Holiday carbonisation de la sciure de bois, 115.
Hornisch, four, 138.
Huile d'acétone 218,
Huiles essentielles, dosage dans les alcools, 315.
Huile de goudron, 47, 153.
—— légère, 47, 155.
—— lourde, 47.
Huile de pin, 48, 106, 107.

I

Incendies, dispositifs pour l'extinction des, 130.
Iodoforme, 224.

K

Kœrting, pulvérisateur à goudron, 138.
Kræmer, dosage de l'alcool méthylique, 288.
Krelle, dosage de l'alcool méthylique, 288.

L

Lignine, 25.
Lignone, 3.
Linde, préparation de l'acide acétique, 174.

M

Messinger, dosage de l'acétone, 292.
Méthylène pur, 234 ; analyse, 318.
Méthylène type régie, 233 ; essai, 309.
Meyer, carbonisation des déchets de bois, 115.

P

Périderme, 24.
Phellogène, 24.
Pompes, 127.
Pyrolignite de chaux, 47 ; traitement, 158.

R

Rectification, principe de la, 66.
Rhytidome, 24.
Rudorf, essai de l'acide acétique, 279.
Russie, carbonisation du bois en, 15.

S

Schüblers, teneur en eau du bois, 28.
Sclérogène, 25.
Schütte, teneur en eau du bois, 28.
Sciure de bois. (Voy. *Carbonisation*.)
Séchoir à acétate de chaux, 55.
Sel rouge, 160.
Senfft, rendement des bois en produits de distillation, 22.
Souches de pin. (Voy. *Carbonisation*.)
Soude, lessives de, tables des richesses, 327.
Suède, carbonisation du bois en, 13.
Système à trois chaudières, 60.

T

Thermoalcoomètre, 284.

U

Usines de carbonisation du bois, calcul du rendement des, 139 ; conditions et frais d'établissement des, 139 ; dispositions générales des, 125.

V

Vinaigre de bois, 45, 46 ; clarification, 58, essai 260, 262 ; traitement, 59.
Vinaigre de bois brut, 46.
Vinaigre de bois rectifié, 259.
Vinaigre de bois résineux, traitement, 104.
Violette, composition du charbon de bois, 42 ; distillation du bois, 41 ; teneur en cendre du bois, 42.
Voilure du bois, 30.

ÉVREUX, IMPRIMERIE DE CHARLES HÉRISSEY

CATALOGUE D'OUVRAGES

SUR

LA MÉTALLURGIE. — LA CHIMIE

ET LES INDUSTRIES CHIMIQUES

ÉDITÉS PAR

La Librairie Polytechnique CH. BÉRANGER

Successeur de BAUDRY et Cie

15, RUE DES SAINTS-PÈRES, A PARIS

21, RUE DE LA RÉGENCE, A LIÈGE

Le catalogue complet est envoyé franco sur demande.

MÉTALLURGIE

Métallurgie générale.

Traité théorique et pratique de Métallurgie générale par L. Babu, ingénieur en chef des mines, professeur à l'École nationale supérieure des mines.

Tome I. Eléments et produits des opérations métallurgiques. Minerais, capital, travail, énergie, énergie électrique, énergie chimique, énergie mécanique, énergie thermique, combustion, production, utilisation et récupération de la chaleur, métaux et alliages, laitiers et scories. 1 volume grand in-8° avec 148 figures dans le texte. Relié. 25 fr.

Métallurgie générale.

Traité de métallurgie générale. Exposé des principes généraux. Opérations que nécessite le traitement des minerais et des produits métallurgiques en vue de la séparation des métaux qu'ils renferment. Traitement des corps métallifères. Appareils usités pour l'extraction des différents métaux par la voie sèche, la voie humide ou la voie électrométallurgique. Corps à l'aide desquels on produit la séparation des métaux des minerais ou des autres substances métallifères ; etc. Par C. Schnabel, conseiller supérieur des mines à Berlin, ancien professeur à l'Académie des mines de Clausthal (Harz), traduit d'après la deuxième édition allemande par le Dr L. Gautier. 1 fort volume grand in-8° contenant 768 figures dans le texte. Relié . . . . . 30 fr.

Métallurgie du fer.

Manuel théorique et pratique de la métallurgie du fer, par A. Ledebur, professeur de métallurgie à l'école des mines de Freiberg (Saxe), traduit de l'allemand par Barbary de Langlade, ancien élève de l'École polytechnique, ingénieur civil des mines, maître de forges ; revu et annoté par F. Valton, ingénieur civil des mines, ancien chef de service des hauts fourneaux et aciéries de Terre-Noire. 2e édition française, entièrement refondue d'après les troisième et quatrième éditions allemandes. 2 volumes grand in-8°, avec 404 figures dans le texte, reliés . . . . . 50 fr.

Métallurgie de l'acier.

La métallurgie de l'acier. Classification et constitution de l'acier. Carbone et fer. Preuves de l'existence des deux modes de combinaisons du carbone et du fer. Effets du carbone sur les propriétés physiques et mécaniques du fer. Trempe, tempérament et recuit. Théorie de la trempe et du recuit. Fer et silicium. Fer et manganèse. Fer et soufre. Fer et phosphore. Influence du phosphore sur les propriétés physiques du fer. Chrome, tungstène, cuivre. Métaux ne se présentant que très rarement dans le fer. Fer et oxygène. Fer et azote. Fer et hydrogène. Fer et oxyde de carbone. Absorption des gaz par le fer et leur développement.

Des moyens d'éviter les soufflures et la cavité centrale. De la structure et de tout ce qui s'y rapporte. Etude microscopique des sections polies. Cassure. Changements de cristallisation, etc. Travail à froid, travail à chaud, soudure. Tréfilerie. Laminage et étirage à froid. Poinçonnage et cisaillage. Procédés directs, Affinage au bas-foyer. Procédé au creuset. Chimie du procédé au creuset. Appareils relatifs aux procédés Bessemer. Aciers spéciaux. Enduits préservatifs de la rouille. Trempe au plomb, par HENRY MARION HOWE, professeur à Boston (Etats-Unis) traduit par OCTAVE HOCK, ingénieur aux usines à tubes de la Société d'Escaut et Meuse, à Anzin, ancien chef de service des Aciéries d'Isbergues. 1 volume in-4°, avec de nombreuses figures dans le texte, relié. . . . . 75 fr.

Métallurgie : Cuivre, plomb, argent et or.

Traité théorique et pratique de métallurgie ; Cuivre, plomb, argent et or. CUIVRE. Propriétés, minerais, extraction, purification, voie sèche, voie humide, voie électrométallurgique. PLOMB : propriétés, minerais, *extraction du plomb :* 1° des minerais; 2° de la galène ; 3° du sulfate de plomb; 4° des produits métallurgiques plombifères. Raffinage du plomb. ARGENT. Propriétés, minerais, extraction par voie sèche ou iguée, préparation du plomb d'œuvre, enrichissement de l'argent dans le plomb d'œuvre, traitement du plomb d'œuvre pour argent ou coupellation, voie sèche et voie humide réunies, voie électrométallurgique, extraction par dissolution et précipitation. OR. Propriétés, minerais, *extraction :* 1° par préparation mécanique; 2° par voie sèche; 3° par voies sèche et humide réunies; 4° par transformation en un alliage or mercure; 5° par dissolution aqueuse; 6° par voie électrométallurgique. Séparation de l'or des alliages. *Affinage.* Voie sèche, voie humide, voie électrométallurgique, par C. SCHNABEL, professeur de métallurgie et de chimie technologique à l'Académie des mines de Clausthal (Harz), traduit de l'allemand par le Dr L. GAUTIER. 1 volume grand in-8 avec 586 figures dans le texte relié. 40 fr.

Métallurgie : Zinc, mercure, étain, etc.

Traité théorique et pratique de métallurgie : zinc, cadmium, mercure, bismuth, étain, antimoine, arsenic, nickel, cobalt, platine, aluminium, par C. SCHNABEL, professeur de métallurgie et de chimie technologique à l'Académie des mines de Clausthal (Harz), traduit de l'allemand par le Dr L. GAUTIER. 1 volume grand in-8°, avec 373 figures dans le texte, relié. . . . . 30 fr.

Métallurgie du zinc, du plomb et de l'argent.

Les usines à zinc, plomb et argent de la Belgique. Etude sur les conditions de salubrité intérieure, par AD. FIRKET, inspecteur général des mines. 1 volume in-8° avec figures . . . . . 4 fr.

Métallurgie.

Album du cours de métallurgie professé à l'Ecole centrale des Arts et Manufactures, par JORDAN, ingénieur d'usines métallurgiques, professeur à l'Ecole centrale. 1 atlas de 140 planches in-folio, cotées et à l'échelle, et 1 volume grand in-8° 80 fr.

Métallurgie.

Traité complet de métallurgie, comprenant l'art d'extraire les métaux de leurs minerais et de les adapter aux divers usages de l'industrie, par PERCY, professeur à l'Ecole des mines de Londres. Traduit avec l'autorisation et sous les auspices de l'auteur, avec introduction, notes et appendices, par A.-E. PETITGAND et A. RONNA, ingénieurs. 5 volumes grand in-8°, avec de nombreuses gravures . . . . . 75 fr.

On vend séparément :

Tome I. Notions générales. Combustibles. . . . . 18 fr.
— II. Propriétés physiques et chimiques du fer. . . . . 18 fr.
— III. Métallurgie de la Fonte. — Hauts fourneaux . . . . . 18 fr.
— IV. Métallurgie du fer . . . . . 18 fr.
— V. Métallurgie du cuivre et du zinc . . . . . 18 fr.

Métallurgie.

Traité théorique et pratique de la métallurgie du fer, comprenant la fabrication de la fonte, du fer, de l'acier et du fer-blanc, à l'usage des savants, des ingénieurs et des Ecoles spéciales, par C.-E. JULLIEN, ancien ingénieur du Creusot, de l'usine de Montataire et des aciéries de Pétin, Gaudet et Cie. 1 volume et 1 atlas in-4°, de 52 planches doubles . . . . . 36 fr.

Métallurgie.

Cours de métallurgie professé à l'Ecole des mines de Saint-Etienne, par URBAIN LE VERRIER, ingénieur des mines.

1re *partie*. Métallurgie des métaux autres que le fer, comprenant la métallurgie du plomb, du cuivre, du zinc, de l'étain, de l'antimoine et du bismuth, du nickel et cobalt, du mercure, de l'argent, de l'or et du platine. 1 volume in-4°, avec 43 planches . . . . . 18 fr.

2e *partie*. Métallurgie générale. *Epuisée*.

3e *partie*. Métallurgie de la fonte. 1 volume in-4°, avec 17 planches . . . 18 fr.

Métallurgie.

Etat actuel de la métallurgie du fer dans le pays de Siegen (Prusse), notamment de la fabrication des fontes aciéreuses, par Jordan. 1 volume in-8°, avec planches. 5 fr.

Métallographie.

Métallographie. Introduction à l'étude de la structure des métaux, principalement à l'aide du microscope. Polissage et attaque, le microscope, structure du fer. Fonte et gueuse, fer, acier, cuivre, bronze, laiton, maillechort, or, argent, alliages divers, par A. H. Hiorns, directeur de l'école de métallurgie de Birmingham and midland institute. Traduit et augmenté par L. Bazin, ingénieur-chimiste diplômé. Avec une préface de A. Wencelius, chef de laboratoire des établissements de Neuves-Maisons. 1 volume in-8° contenant 96 figures dans le texte. Relié. . . . . 9 fr.

La crise industrielle russe.

Contribution à l'étude de la crise industrielle du Donetz. Géologie de Krivoï-Rog et de Kertsch, production sidérurgique de la Russie méridionale, par J. Cordeweener, ingénieur. 1 volume grand in-8°, contenant 19 planches hors texte et 4 cartes. Relié . . . . . 10 fr.

Crise industrielle du plomb.

La crise de l'industrie française du plomb, par G. Hyvert, ingénieur et minéralogiste. 1 volume in-4° . . . . . 5 fr.

Électro-Métallurgie.

Traité d'électrométallurgie, Magnésium, lithium, glucinium, sodium, potassium, calcium, aluminium, cerium, lanthane, didyme, cuivre, argent, or, zinc, cadmium, mercure, étain, plomb, bismuth, antimoine, chrome, manganèse, fer, nickel, cobalt, platine, etc., par W. Borchers, professeur à l'Ecole de métallurgie de Duisburg, traduit d'après la deuxième édition allemande, par le Dr L. Gautier. 1 volume grand in-8°, avec 198 figures dans le texte. Relié . . . . . 25 fr.

Électro-Métallurgie.

Traité théorique et pratique d'électro-métallurgie. Galvanoplastie, analyses électrolytiques, électro-métallurgie par voie humide, méthodes électrolytiques, calcul des conducteurs, chauffage électrique, l'arc voltaïque et charbons électriques, travail électrique des métaux, les fours électriques; électro-métallurgie par voie sèche, méthodes électrolytiques et électro-thermiques, électro-thermie, par Adolphe Minet, officier de l'instruction publique, fondateur de l'usine d'aluminium de *Saint-Michel-de-Maurienne*, directeur du journal *l'Electro-Chimie*. 1 volume grand in-8°, contenant 205 figures dans le texte. Relié . . . . . 20 fr.

Électro-Chimie.

Traité théorique et pratique d'électro-chimie. Constantes chimiques, mécaniques et électriques. Systèmes électrolytiques. Lois générales de l'électrolyse. Théorie de l'électrolyse. Traitement électrolytique des composés chimiques. Electrolyse appliquée à la chimie organique. Réaction chimique de l'étincelle et de l'effluve électriques, par Adolphe Minet, directeur du journal *l'Electro-Chimie*. 1 volume in-8°, contenant 206 figures dans le texte. Relié . . . . . 18 fr.

Exercices d'électro-chimie.

Exercices d'électrochimie, par Félix Œttel, traduits de l'allemand par G. Duchesne et précédés d'une préface de Jean Krutwig, professeur à l'Université de Liège, 1 brochure grand in-8°, avec figures dans le texte. . . . . 2 fr. 50

Galvanisation à froid.

La galvanisation à froid ou zingage électro-chimique, par L. Quivy, chimiste électricien. 1 brochure grand in-8°, avec figures dans le texte. . . . . 2 fr. 50

Galvanisation du fer.

N. B. Les études suivantes ont paru dans le *Portefeuille des Machines* et se vendent, avec la livraison qui les renferme, au prix de 2 fr. la livraison.

Galvanisation à froid, système Cowper-Coles. Livr. de septembre 1894. 2 fr.
La galvanisation électrique ou zingage galvanique. Livraisons de juillet et août 1898 . . . . . 4 fr.

Voie humide. Cuivre, argent et or.

Extraction de cuivre, de l'argent et de l'or par la voie humide, par CH. DEFRANCE, ingénieur civil. 1 volume in-8°, avec 22 figures dans le texte. Relié. . . . 7 fr. 50

Docimasie.

Docimasie. Traité d'analyse des substances minérales, par RIVOT, ingénieur en chef des mines, professeur de docimasie à l'Ecole des mines de Paris. 2e édition. 5 volumes grand in-8° . . . . . 50 fr.

Guide du chimiste métallurgiste et de l'essayeur.

Guide pratique du chimiste métallurgiste et de l'essayeur. Prélèvement et préparation des échantillons, opérations chimiques du laboratoire d'analyses métallurgiques, analyse et essai des combustibles, analyse des gaz, analyse et essai des matériaux réfractaires, analyse des eaux industrielles, analyse des minerais et des métaux, alliages, données numériques, par L. CAMPREDON, chimiste-métallurgiste, essayeur de commerce et directeur du Laboratoire d'analyses métallurgiques et industrielles de Saint-Nazaire, précédé d'une préface de M. P. MAHLER, ingénieur civil des mines. Ouvrage honoré d'un prix de la Société d'Encouragement pour l'industrie nationale. 1 volume grand in-8°, avec de nombreuses figures dans le texte. Relié . . . . . 30 fr.

Étude des combustibles.

Étude sur les combustibles ; solides, liquides et gazeux. Mesure de leur pouvoir calorifique, par P. MAHLER, ingénieur civil des mines. 1 volume in-8° avec figures dans le texte et 2 planches. . . . . 5 fr.

Essai des combustibles.

Manuel pour l'essai des combustibles et le contrôle des appareils de chauffage. — Mesure des températures. — Analyse et détermination du pouvoir calorifique des combustibles. — Analyse des gaz des foyers. — Combustibles solides, liquides et gazeux. — Gazogènes et appareils de chauffage. — Contrôle des foyers des chaudières à vapeur fixes et des locomotives, des fours métallurgiques et industriels, des cheminées, des poêles et des calorifères, par le Dr F. FISCHER, professeur à l'Université de Gœttingue, traduit d'après la quatrième édition allemande, par le Dr L. GAUTIER. 1 volume in-12, avec 54 figures dans le texte. Relié. . . . . 6 fr.

Essais des combustibles.

Analyse chimique et essais des combustibles par L. CAMPREDON, chimiste métallurgiste, 2e édition revue et augmentée. 1 brochure in-8° . . . . . 2 fr.

Analyse des laboratoires d'aciéries Thomas.

Méthodes d'analyses des laboratoires d'aciéries Thomas. Echantillonnage. Préparation. Dosages. Calculs à l'usage du personnel des chimistes et des manipulateurs, par ALBERT WENCELIUS, chef de laboratoire aux établissements de Neuves-Maisons. 1 volume in-18, contenant 19 figures dans le texte. Relié . . . . . 4 fr.

Dosage du soufre.

Dosage du soufre dans les produits de la sidérurgie, par L. CAMPREDON, chimiste métallurgiste. 1 volume grand in-8°. . . . . 7 fr. 50

Essais au chalumeau.

Instructions pratiques concernant la conduite des essais qualitatifs et quantitatifs au chalumeau, à l'usage des prospecteurs, mineurs, essayeurs, etc., par E.-L. FLETCHER, traduites et interprétées avec l'autorisation de l'auteur, par E. MORINEAU, ingénieur civil des mines. 1 volume in-12, format de poche. Relié . . . . . 6 fr.

Essais de minerais de fer.

Des fraudes dans les essais contradictoires de minerais de fer, par J. THOVOT. Une brochure in-8° . . . . . 1 fr.

Alliages de cuivre et de zinc.

Recherches sur les alliages de cuivre et de zinc, par GEORGES CHARPY, ancien

élève de l'Ecole polytechnique, docteur ès sciences, avec 11 figures dans le texte, 4 planches en phototypie et de nombreux tableaux. Ce mémoire a paru dans la livraison de février 1896 du *Bulletin de la Société d'Encouragement*. Prix de la livraison . . . . . 5 fr.

Préparation des minerais.

Traité pratique de la préparation des minerais, manuel à l'usage des praticiens et des ingénieurs des mines, par C. LINKENBACH, ingénieur des usines à plomb argentifère d'Ems, traduit de l'allemand par H. COUTROT, ingénieur des mines. 1 volume grand in-8° avec 24 planches. Relié. . . . . 30 fr.

Grillage des minerais.

Traité théorique des procédés métallurgiques de grillage, par PLATTNER (traduit de l'allemand), annoté et augmenté, par ALPHONSE FÉTIS. 1 volume in-8°, avec planches 12 fr.

Laminage du fer et de l'acier.

Traité théorique et pratique du laminage du fer et de l'acier, par LÉON GEUZE, ingénieur principal à la Société anonyme des forges et aciéries du Nord et de l'Est, à Valenciennes. 1 volume grand in-8° et 1 atlas de 81 planches. Relié. . . . 25 fr.

Trempe de l'acier.

L'acier à outils, manuel traitant de l'acier à outils en général, de la façon de le traiter au cours des opérations de forgeage, du recuit, de la trempe et des appareils employés à cet effet, à l'usage des métallurgistes, fabricants et chefs d'atelier, par OTTO THALLNER, ingénieur en chef, chef de la fabrication aux aciéries à outils de Bismarkhutte, traduit de l'allemand par ROSAMBERT, ingénieur des arts et manufactures, ancien ingénieur des aciéries Martin et au creuset de Resicza, chef de service aux aciéries de France. 1 volume in-8°. Relié. . . . . 8 fr.

Trempe de l'acier.

Théorie et pratique de la trempe de l'acier. Définition, classification, propriétés physiques et chimiques, dénomination des aciers, essais des aciers, trempe de l'acier, causes d'insuccès de la trempe, amélioration de l'acier altéré par le feu, soudage de l'acier, amélioration des pièces d'acier destinées aux machines et aux constructions, par FRIDOLIN REISER, directeur de l'aciérie de Kapfenberg, 2e édition, traduit de l'allemand, par BARBARY DE LANGLADE, ancien élève de l'Ecole polytechnique, ingénieur civil des mines, maître de forges. 1 volume in-8°. Relié. . . . . 7 fr. 50

Convertisseurs.

Les convertisseurs pour cuivre, par P. JANNETTAZ, ingénieur. Répétiteur à l'Ecole centrale. 1 brochure grand in-8°, contenant 23 figures dans le texte et 1 planche (*Extrait des Mémoires et Comptes Rendus de la Société des Ingénieurs civils*). 3 fr.

Fabrication des poutrelles ou fers I.

Sur les conditions techniques et économiques actuelles de la fabrication des poutrelles ou fers I en Belgique : le minerai et le charbon étant pris comme points de départ, par H. WOLTERS. 1 volume in-8°, avec 2 planches . . . . . 6 fr.

Hauts fourneaux.

Construction et conduite des hauts fourneaux et fabrication des diverses fontes, par A. DE VATHAIRE, ancien directeur des hauts fourneaux de Bessèges, Saint-Louis, Marnaval, Forges de Champagne et Balaruc. 1 volume grand in-8° et 1 atlas in-4° de 16 planches. . . . . 18 fr.

Utilisation des gaz des hauts fourneaux.

De l'utilisation directe des gaz des hauts fourneaux pour la production de la force motrice, par H. HUBERT, ingénieur en chef des mines, chargé de cours à l'Université de Liège (*Extrait du Congrès international des mines et de la métallurgie, tenu à Paris en 1900*). 1 brochure grand in-8° . . . . . 2 fr. 50

Pyromètre.

Pyromètre actinométrique, par LATARCHE. 1 brochure grand in-8°. . . . . 1 fr

Manuel du fondeur.

Manuel du fondeur-mouleur en fer. Etudes : 1° sur les fontes de moulage; analyses et mélanges; 2° l'installation et le matériel complet d'une fonderie de moyenne

importance, pour moulage en pièces mécaniques; 3° le moulage en terre; 4° le moulage au trousseau en sable: 5° le moulage en fonte trempée, par E. Molerat, chef fondeur-mouleur. 1 volume grand in-8°, avec 69 planches. . . . . 15 fr.

L'Art du mouleur.

L'art du mouleur. Manuel pratique. Moulage des pièces dans le sable humide, confection des divers types de moules, disposition des coulées, canaux de dégagement des gaz, fabrication des petits noyaux. Moulage en sable séché. Moulage en terre et noyaux. Vocabulaire technique des termes employés chez les mouleurs, par A. Tesson, ancien chef d'atelier de fonderie, ancien élève des Ecoles nationales d'arts et métiers. 1 volume grand in-8°, avec 286 figures dans le texte. Relié . . . . 20 fr.

L'acier dans les constructions.

De l'emploi de l'acier dans les constructions navales, civiles et mécaniques, par l'Erissé. 1 volume grand in-8° . . . . . 3 fr.

L'acier et ses applications.

L'acier dans ses principales applications, procédés de fabrication *Bessemer*, *Thomas*, *Martin-Siemens*. Petits convertisseurs, *Robert*, *Cambier*, *Tropenas*, par J. Malengrau. 1 volume in-8°, avec 2 planches. . . . . 5 fr.

Cylindres de laminoirs.

Fabrication des cylindres de laminoir, par Deny. 1 volume in-8°, avec 3 planches. 5 fr.

Métallurgie de l'aluminium.

Note sur la métallurgie de l'aluminium et sur ses applications, par U. Le Verrier, ingénieur en chef des mines, professeur au Conservatoire des Arts et Métiers, 1 brochure grand in-8° . . . . . 2 fr. 50

Aluminium et nickel.

L'aluminium et le nickel. Conférence faite devant l'Association française pour l'avancement des sciences, par Jules Garnier. 1 brochure in-8°. . . . 2 fr. 50

Usine Krupp.

L'usine Krupp, notice par Friedrich C. G. Muller, 1 volume in-4°, avec de nombreuses illustrations de Félix Schmidt et Anders Montan. Relié. . . . . 25 fr.

CHIMIE ET INDUSTRIES CHIMIQUES

Histoire de la chimie.

Histoire de la chimie. I. Histoire des grandes lois chimiques. — II. Histoire des métalloïdes et de leurs principaux composés. — III. Histoire des métaux et de leurs principaux composés. — IV. Histoire de la chimie organique, par R. Jagnaux. 2 volumes grand in-8°, contenant plus de 1 500 pages. . . . . 32 fr.

Aide-mémoire du chimiste.

Aide-mémoire du chimiste. Chimie inorganique, chimie organique, documents chimiques, documents physiques, documents minéralogiques, etc., etc., par R. Jagnaux. 1 beau volume, contenant environ 1 000 pages, avec figures dans le texte, solidement relié en maroquin. . . . . 15 fr.

Vade-Mecum du fabricant de produits chimiques.

Vade-mecum du fabricant de produits chimiques, par le Dr G. Lunge, professeur de chimie industrielle à l'Ecole Polytechnique fédérale de Zurich, traduit de l'allemand sur la 2e édition par V. Hassreidter et Prost, chimistes-industriels. 1 volume in-12, avec figures dans le texte, relié . . . . . 7 fr. 50

Traité de chimie.

Traité de chimie avec la notation atomique, à l'usage des élèves de l'enseignement primaire supérieur, de l'enseignement secondaire moderne et classique, des candidats aux écoles du gouvernement et aux élèves de ces écoles, par Louis Serres, ancien

élève de l'Ecole Polytechnique, professeur de chimie à l'Ecole municipale supérieure Jean-Baptiste-Say. 1 volume in-8°, avec figures dans le texte . . . . . 10 fr.

On vend séparément :

Première partie : Métalloïdes . . . . . 3 fr. 50
Deuxième partie : Métaux. . . . . 3 fr. 50
Troisième partie : Chimie organique. . . . . 3 fr. 50

Cours de chimie.

Cours de chimie à l'usage des candidats aux Ecoles nationales des Arts et Métiers, par Louis Serres, ancien élève de l'Ecole polytechnique, professeur de chimie à l'Ecole municipale Jean-Baptiste-Say. 1 volume petit in-8°, contenant 123 figures dans le texte, cartonné. . . . . 2 fr. 50

Cours de physique.

Cours de physique à l'usage des candidats aux Ecoles nationales des Arts et Métiers, par Louis Serres, ancien élève de l'Ecole polytechnique, professeur à l'Ecole municipale Jean-Baptiste-Say. 1 volume petit in-8°, contenant 281 figures dans le texte, cartonné. . . . . 3 fr.

Chimie appliquée à l'industrie.

Traité de chimie appliquée à l'industrie, par Adolphe Renard, docteur ès sciences, professeur de chimie appliquée à l'Ecole supérieure des sciences de Rouen. 1 volume grand in-8°, avec 225 figures dans le texte. . . . . 20 fr.

Chimie médicale et pharmaceutique.

Traité de chimie minérale, médicale et pharmaceutique, par le Dr R. Huguet, professeur de chimie et de toxicologie à l'Ecole de médecine et de pharmacie de Clermont-Ferrand, pharmacien en chef des hospices, inspecteur des pharmacies, ex-interne lauréat des hôpitaux de Paris. 2e édition. 1 volume grand in-8°, de plus de 1 000 pages, avec 427 figures dans le texte . . . . . 15 fr

Cours élémentaire de chimie

Cours élémentaire de chimie, professé à la Faculté des sciences de Paris, pour les candidats au Certificat d'études physiques, chimiques et naturelles (P. C. N.), par A. Joannis. 1 volume in-8°, avec figures dans le texte, relié . . . . . 10 fr.

On vend séparément :

Première partie : Généralités, mécanique chimique, métalloïdes . . . . . 3 fr. 50
Deuxième partie : Métaux. . . . . 1 fr. 50
Troisième partie : Chimie organique. . . . . 3 fr. 50
Quatrième partie : Chimie analytique . . . . . 1 fr. 50

Chimie organique.

Traité élémentaire de chimie organique, par A. Bernthsen, directeur scientifique de la société *Badische anilin und soda fabrick*, ancien professeur à l'Université de Heidelberg, traduit sur la 6e édition allemande par M. Choffel (introduction et série aromatique) et E. Sears (série grasse), chimistes au laboratoire de recherches de l'usine Poirrier. 1 volume in-8°. Relié . . . . . 15 fr.

Lois générales de la Chimie.

Lois générales de la Chimie. Lois chimiques des masses, lois chimiques de l'énergie, lois chimiques relatives aux réactions réversibles, résistances passives dans les transformations chimiques et procédés pour les surmonter ; introduction du cours de chimie générale professé à l'Ecole nationale des mines, par G. Chesneau, ingénieur en chef des mines. 1 volume grand in-8°, avec figures dans le texte . . . . 7 fr. 50

Analyse chimique.

Traité d'analyse chimique des substances commerciales, minérales et organiques. Analyse qualitative, analyse quantitative. Métalloïdes, métaux, substances organiques, matières tannantes, terres arables, engrais, substances alimentaires, boissons fermentées, matières colorantes naturelles, matières diverses, par R. Jagnaux, 2e édition. 1 volume grand in-8°, avec figures dans le texte. Relié . . . . . 20 fr.

Analyse chimique.

Tableaux d'analyse chimique minérale, d'après Frésénius, par C. Desmazures. 11 tableaux figuratifs renfermés dans un carton . . . . . 20 fr.

Analyse chimique minérale.

Manuel d'analyse chimique appliquée à l'essai des combustibles, minerais, métaux, alliages, sels et autres produits industriels minéraux, par Eug. Prost, docteur en sciences, chargé de cours à l'Université de Liège. 1 volume in-8°, avec 45 figures dans le texte. Relié . . . . . 12 fr. 50

Le Radium.

Le radium, sa préparation, ses propriétés. Historique. Mesure de l'intensité du rayonnement des substances radioactives. Sels de radium, extraction, caractères, rayonnement, effets produits par le rayonnement. La radioactivité induite et l'émanation du radium. Propriétés de l'émanation du radium. Nature des phénomènes produits par les sels de radium, par J. Danne, préparateur particulier de M. Curie, avec une préface de M. Ch. Lauth, directeur de l'Ecole de physique et de chimie industrielles de Paris. 1 volume in-8° avec 35 figures dans le texte. Relié . . 4 fr.

Industrie des cyanures.

L'industrie des cyanures, étude théorique et industrielle. Généralités. Etude physique et chimique du cyanogène et de ses dérivés. Caractères analytiques. Données thermochimiques sur les composés cyanés. Etude commerciale et industrielle. Fabrication des cyanures, des ferrocyanures, des ferricyanures, des sulfocyanures, du bleu de Prusse. Application des composés cyanés. Renseignements physiques ou chimiques sur les composés cyanés, par R. Robine, ingénieur chimiste diplômé de l'Ecole de physique et de chimie de Paris, et M. Langlen, ingénieur chimiste, lauréat du Conservatoire national des Arts et Métiers. 1 volume grand in-8° avec figures dans le texte. 15 fr.

Manipulations chimiques.

Manipulations chimiques qualitatives et quantitatives préparatoires à l'étude systématique de l'analyse, par L.-L. de Koninck, ingénieur honoraire des mines, professeur à l'Université de Liège. 1 volume in-12, avec figures dans le texte. . . 2 fr. 50

Dictionnaire d'analyse.

Dictionnaire d'analyse des substances organiques, industrielles et commerciales, par Adolphe Renard, docteur ès sciences, professeur de chimie à l'Ecole supérieure des sciences de Rouen. 1 volume in-8°, avec figures dans le texte, relié. . . . 10 fr.

Traitement bactérien des eaux d'égout.

Le traitement bactérien des eaux d'égout, par G. Thudichum, traduit de l'anglais par F. Launay, ingénieur en chef des ponts et chaussées, à l'usage des conseillers municipaux et des ingénieurs municipaux. 1 volume in-8°. . . . . 2 fr. 50

Épuration des eaux résiduaires.

L'épuration biologique artificielle des eaux résiduaires, par M. le professeur Dunbar, traduit par A. Mahiels, ingénieur civil. 1 brochure in-18. . . . . 2 fr. 50

Analyse de l'eau.

Guide pratique pour l'analyse de l'eau. Analyse chimique, micrographique et bactériologique, par le Dr W. Ohlmüller, professeur d'hygiène à l'Université de Berlin, traduit d'après la 2e édition allemande, par le Dr L. Gautier. 1 volume in-8°, avec 77 figures dans le texte et une planche. Relié . . . . . 10 fr.

Méthodes de travail pour le laboratoire.

Méthodes de travail pour les laboratoires de chimie organique, par le Dr Lassar Cohn, professeur de chimie à l'Université de Kœnigsberg, traduit de l'allemand par E. Ackermann, ingénieur civil des mines. 1 volume in-12, avec figures dans le texte. Relié . . . . . 7 fr. 50

Industries du zinc et de l'acide sulfurique.

Manuel de chimie analytique appliquée aux industries du zinc et de l'acide sulfurique, par Eug. Prost, chef des travaux et répétiteur du cours de chimie analytique à l'Université de Liège, et V. Hassreidter, chimiste-industriel. 1 volume grand in-8°, avec figures dans le texte . . . . . 7 fr. 50

Chimie unitaire.

Principes de chimie unitaire. Théorie des atomicités et des types, par Havrez, ingénieur des mines. 1 volume in-8°. . . . . 3 fr.

Produits chimiques.

Examen comparatif de la fabrication des produits chimiques en Belgique et en Angleterre, par MARLIN. 1 volume in-8°, avec planches. . . . . 4 fr.

Combustions spontanées.

Etude scientifique et juridique sur les combustions spontanées réelles ou supposées, spécialement au cours de transports par chemins de fer ou maritimes, par E. TABARIÉS DE GRANDSAIGNES, membre de la Société chimique de Paris et de la Société géologique de France, avocat, sous-chef du contentieux à la Compagnie des chemins de fer de l'Ouest. 1 volume grand in-8°. . . . . 7 fr. 50

Épuration des eaux.

Traité de l'épuration des eaux naturelles et industrielles; analyse et essais des eaux, inconvénients de l'impureté des eaux, examen des procédés physiques employés à l'épuration des eaux, épuration ou correction chimique, systèmes mixtes, corrections des eaux dans les chaudières, description et examen critique des appareils, épuration des eaux résiduelles, par DELHOTEL. 1 volume grand in-8°, avec 147 figures dans le texte. Relié . . . . . 15 fr.

Eaux d'alimentation de Toulouse.

Les eaux d'alimentation de la ville de Toulouse. Leur histoire, leur rôle au point de vue hygiénique; contribution à l'étude des filtres naturels, par le Dr HENRI MANDOUL, préparateur à la Faculté des sciences de Toulouse. 1 volume grand in-8°, avec 2 planches. . . . . 7 fr.

Les eaux potables.

Les eaux potables et leur rôle hygiénique dans le département de Meurthe-et-Moselle, par le Dr ED. IMBEAUX, ingénieur des ponts et chaussées, directeur du service municipal de Nancy. 1 volume grand in-8° et 1 atlas in-4° contenant 9 tableaux et 12 planches. . . . . 20 fr.

Fabrication du gaz.

Traité théorique et pratique de la fabrication du gaz. Aide-mémoire et formulaire. Combustibles minéraux, appareils de distillation, appareils de chauffage, chauffage des fours, cheminées, distillation de la houille, étude du gaz d'éclairage, épuration, extraction, mesurage du gaz fabriqué, emmagasinage du gaz, émission, distribution du gaz, mesurage du gaz chez les abonnés, emploi du gaz à l'éclairage, au chauffage, à la ventilation et à la production de la force motrice, photométrie, eaux ammoniacales, goudron, coke, prix de revient du gaz; à l'usage des ingénieurs, directeurs et constructeurs d'usines à gaz, par EDMOND BORIAS, ingénieur des arts et manufactures, directeur d'usines à gaz. 1 volume in-8°, avec figures dans le texte. Relié. . . 25 fr.

Distribution du gaz.

Calcul des conduites de distribution du gaz d'éclairage et de chauffage, par D. MONNIER. 1 volume in-4° . . . . . 10 fr.

L'éclairage à Paris.

L'éclairage à Paris. Etude technique des divers modes d'éclairage employés à Paris sur la voie publique, dans les promenades et jardins, dans les monuments, les gares, les théâtres, les grands magasins, etc., et dans les maisons particulières. — Gaz, électricité, pétrole, huile, etc.; usines et stations centrales, canalisation et appareils d'éclairage; organisation administrative et commerciale, rapports des Compagnies avec la ville; traités et conventions; calcul de l'éclairage des voies publiques; prix de revient, par HENRI MARÉCHAL, ingénieur des ponts et chaussées et du service municipal de la ville de Paris. 1 volume grand in-8°, avec 221 figures dans le texte. Relié. 20 fr.

Conservation des bois et des substances alimentaires.

Traité de la conservation des bois, des substances alimentaires et des diverses matières organiques, par PAULET. 1 volume grand in-8°. . . . . 9 fr.

Traité de Savonnerie.

Traité pratique de savonnerie. Matières premières, matériel, procédés de fabrication de savons de toute nature, par EDOUARD MORIDE, ingénieur-chimiste. Ouvrage couronné par la Société industrielle du nord de la France. 2e édition complètement remaniée. 1 volume grand in-8°, avec 115 figures dans le texte. Relié. . . . . 16 fr.

Les Huiles essentielles.

Les huiles essentielles et leurs principaux constituants : alcools terpéniques et leurs éthers. — Aldéhydes. — Cétones. — Lactones. — Phénols et dérivés. — Aldéhydes-phénols. — Cinéol. — Terpènes et sesquiterpènes. — Ethers d'alcools de la série grasse. — Composés sulfurés. — Corps à sérier, par E. Charabot, professeur d'essais et analyses à l'Institut commercial, examinateur dans les jurys des Ecoles supérieures de commerce de Paris, J. Dupont, chimiste industriel, ancien préparateur au laboratoire de chimie organique de la Faculté des sciences de Paris, et L. Pillet, ingénieur chimiste, distillateur d'huiles essentielles, avec une préface de E. Grimaux, membre de l'Institut. Un très fort volume in-8° . . . . . 20 fr.

Distillerie.

Manuel de distillerie. Guide pratique pour l'alcoolisation des grains, des pommes de terre et des matieres sucrées, par le Dr Bucheler, directeur de l'Institut technique de distillerie de Weihenstephan (Bavière), traduit de l'allemand et augmenté de nombreuses additions, par le Dr L. Gautier. 1 volume grand in-8°, avec 156 figures dans le texte. Relié . . . . . 20 fr.

Brasserie.

Traité complet théorique et pratique de la fabrication de la bière et du malt, comprenant la description de tous les procédés, machines et appareils les plus récents, suivi du texte de la législation fiscale régissant la brasserie dans divers pays, par J. Carteyvels et Charles Stammer. 1 volume grand in-8°, avec 150 gravures sur bois . . . . . 20 fr.

Fabrication du chocolat.

La fabrication du chocolat et des autres préparations à base de cacao. Pays de production, histoire et culture du cacaoyer, description botanique du cacaoyer et de ses fruits, la récolte, le terrage. Les fèves de cacao. Sortes commerciales des fèves de cacao. Commerce des fèves de cacao. Consommation des produits fabriqués. Composition chimique des fèves de cacao. Les coques du cacao. Matières à additionner aux chocolats. Fabrication du chocolat. Fabrication du cacao en poudre et du cacao soluble. Conservation et emballage des produits fabriqués. Appareils de transport. Moteurs. Installation d'une chocolaterie et d'une fabrique de cacao. Examen chimique et microscopique des produits à base de cacao. Règlements officiels. Législation douanière française. Composition et fabrication de quelques préparations diététiques à base de cacao, par le Dr P. Zipperer. 1 volume grand in-8° contenant 87 figures dans le texte et 2 planches. Relié . . . . . 20 fr.

Sucrerie.

Epuration des jus sucrés par l'électricité par L. Quivy, électro-chimiste. 1 brochure in-12 . . . . . 3 fr. 50

Saccharimétrie optique.

Exposé élémentaire des principes de saccharimétrie optique, par G. Césaro, professeur à l'Université de Liège et P. Bussy, directeur de l'école sucrière belge. 1 brochure in-8° avec 28 figures dans le texte . . . . . 2 fr. 50

Aide-mémoire de sucrerie.

Aide-mémoire de sucrerie. Renseignements chimiques, renseignements techniques, renseignements agricoles, par D. Sidersky, ingénieur-chimiste, conseil technique de sucrerie et de distillerie. 1 volume in-12, avec de nombreux tableaux. Relié . . . . . 10 fr.

Industrie sucrière. — Comptabilité.

Monographie comptable d'une fabrique de sucre, organisation, inspection, direction et appropriation de comptabilités sucrières, commissariat de surveillance, par J. Chevalier, expert-comptable professeur. 1 volume in-8° . . . . . 12 fr.

Corps gras.

Corps gras. Huiles, graisses, beurres, cires, par A. Renard. 1 volume in-8°. 6 fr.

Vernis et huiles siccatives.

Vernis et huiles siccatives. Vernis volatils et vernis gras : matières premières, résines, dissolvants, colorants ; huiles siccatives, propriétés et applications ; travail des huiles à chaud et à froid, fabrication, emploi, essais des différents vernis, par Ach. Livache, ingénieur civil des mines. 1 volume in-12, avec figures dans le texte, relié . . . . . 10 fr.

Peinture industrielle.

Traité pratique de peinture industrielle. Provenances, fabrication, qualités, défauts et analyse des couleurs. Huiles, siccatifs, essences, vernis. Imitations, de bois et de marbre. Dorure, bronzure. Peintures d'équipages et autres voitures. Procédés nouveaux, par A. Sourris, professeur de peinture à l'École industrielle de Louvain, 1 volume grand in-8° contenant plusieurs planches hors texte 15 fr.

Peinture au blanc de zinc.

La peinture au blanc de zinc, son emploi. Formulaire de 100 dosages et préparations, par A. Sourris, professeur de peinture à l'École industrielle de Louvain. 1 brochure in-8° . . . . . 1 fr. 50

Huiles, essences, vernis, couleurs.

Les matières premières employées en imprimerie, art et peinture. Etude préparatoire et emploi des huiles, essences, vernis et couleurs, par Raoul Lemoine, ingénieur-chimiste et Ch. du Manoir, critique d'art. 1 volume grand in-8° . . . . . 6 fr.

Matières colorantes artificielles.

Traité pratique des matières colorantes artificielles dérivées du goudron de houille, par A.-M. Villon, ingénieur chimiste. 1 volume grand in-8°, avec figures dans le texte . . . . . 20 fr.

Teinture des soies.

Traité de la teinture des soies, précédé de l'histoire chimique de la soie et de l'histoire de la teinture de la soie, par Marius Moyret. 1 volume in-8°. . . 20 fr.

Traité de la Teinture et de l'Impression.

Traité de la teinture et de l'impression des matières colorantes artificielles par J. Depierre.

Première partie : Les couleurs d'aniline. 1 volume grand in-8° contenant 221 échantillons et 12 tableaux, dont 6 avec indication en couleur des réactions caractéristiques. Relié . . . . . 40 fr.

Deuxième partie : L'alizarine artificielle et ses dérivés. 1 volume grand in-8° contenant 181 échantillons tant imprimés que teints, sur coton, jute, etc., 19 planches hors texte et 108 figures, relié . . . . . 40 fr.

Troisième partie : Le noir d'aniline, l'indigo naturel, l'indigot artificiel, impression sur laine. 1 volume grand in-8° contenant 176 échantillons, 10 planches hors texte. 51 figures et 1 carte. Relié . . . . . 35 fr.

Quatrième partie : Couleurs azoïques fixées directement sur la fibre, couleurs azophores, etc., leurs applications sur les divers fibres, genre divers dérivés de ces applications, nouvelles matières colorantes artificielles rouges. 1 volume grand in-8° contenant 200 échantillons tant imprimés que teints, sur coton, laine, jute, soie, etc. et 3 planches hors texte. Relié. . . . . 35 fr.

Cinquième partie : Nouvelles matières colorantes artificielles, oranges, jaunes, bleues, vertes, violettes, noires, etc. Nouveaux procédés de rouge turc, noir d'aniline, indigo artificiel, viscose, opaline, gaufrés, traînés, reversibles, enlevages, etc. 1 volume grand in-8° contenant 400 échantillons, tant imprimés que teints, sur coton, laine, soie, papier, cuir, etc., 168 figures et des tableaux intercalés dans le texte et hors texte. Relié . . . . . 40 fr.

Apprêts des tissus de coton.

Traité des apprêts et spécialement des tissus de coton, blancs, teints et imprimés, par J. Depierre, chimiste manufacturier, 3e édition française revue, corrigée et considérablement augmentée. 1 fort volume in-8° de 650 pages contenant 112 échantillons de tissus, 20 échantillons sur papier, 281 figures, 20 planches hors texte, une carte spécimen de gravures pour simili-soie, relié. . . . . 40 fr.

La Garance.

Dictionnaire bibliographique de la garance, par Clouet et Depierre. 1 volume grand in-8°. . . . . 10 fr.

Impression et teinture.

L'impression et la teinture des tissus à l'Exposition universelle de 1878. Rapport présenté à la Société industrielle de Rouen, par Joseph Depierre, 1 brochure grand in-8°. . . . . 3 fr. 50

Fabrication des matières de blanchiment.

Traité de la fabrication des matières de blanchiment. — Chlore et chlorure de chaux. — Liquides de blanchiment. — Ozone. — Peroxyde d'hydrogène. — Peroxyde de sodium. — Persulfate d'ammonium. — Percarbonate de potassium. — Permanganate de potassium. — Permanganate de sodium. — Bioxyde de soufre ou acide sulfureux et sulfites. — Acides hydrosulfureux et hydrosulfites, par V. Holbling; traduit de l'allemand par le Dr L. Gautier. 1 volume in-8° contenant 240 figures dans le texte. Relié . . . . . 15 fr

Dégraissage. — Blanchiment.

Traité pratique du dégraissage et du blanchiment des tissus, des toiles, des écheveaux, de la flotte, etc., ainsi que du nettoyage et du détachage des vêtements et des tentures, par A. Gillet. 1 volume in-8°, avec gravures dans le texte. 5 fr.

Fabrication des tissus imprimés.

Guide pratique de la fabrication des tissus imprimés. Impression des étoffes de soie, par D. Kæppelin. 1 volume in-12, avec 12 échantillons et 1 planche. 10 fr.

Machines à laver.

Monographie des machines à laver employées dans le blanchiment, la teinture des fils, écheveaux, chaînes, bobines, le blanchiment et la fabrication des toiles peintes, par Joseph Depierre. 1 volume grand in-8°, et atlas de 7 planches 12 fr. 50

Fabrication des cuirs.

Traité pratique de la fabrication des cuirs et du travail des peaux. Tannage, corroyage, hongroyage, mégisserie, chamoiserie, parcheminerie, cuirs, vernis, maroquins, fourrures, courroies, selles, équipements militaires, harnais, théorie du tannage, statistique des cuirs et des peaux, par Villon. 1 volume grand in-8° contenant 129 figures dans le texte . . . . . 18 fr.

Pasteurisation et stérilisation du lait.

Pasteurisation et stérilisation du lait, par le Dr H. de Rothschild, lauréat de la Faculté de médecine. 1 volume in-12 avec 23 figures dans le texte. . . . . 1 fr. 50.

Fabrication du papier.

Manuel de fabrication du papier, par C. F. Cross et E.-J. Bevan, traduit de l'anglais par L. Desmarets, directeur des papeteries G. Maillet, à Thiers. 1 volume in-8° avec 82 figures dans le texte et 2 planches hors texte . . . . . 15 fr.

Fabrication du papier.

Le papier, ou l'art de fabriquer le papier, traduction en français de *Papyrus sive ars conficiendæ Papyri*, par A. Blanchet, avec le texte en latin de J. Imberdis. 1 volume in-12 imprimé sur papier à la forme. . . . . 3 fr.

Fabrication de la cellulose.

Traité pratique de la fabrication de la cellulose, à l'usage des directeurs techniques et commerciaux des fabriques de papier et de cellulose, des chefs d'atelier et des écoles professionnelles, par Max. Schubert, directeur d'usine, traduit de l'allemand avec notes et additions, par E. Bibas, ancien élève de l'Ecole Polytechnique, sous-directeur de la Société des Papeteries du Marais et de Sainte-Marie. 1 vol. in-12 avec de nombreuses figures dans le texte. Relié. 10 fr.

ÉVREUX, IMPRIMERIE DE CHARLES HÉRISSEY

3 2044 102 888 476